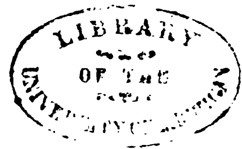
Jahresbericht

über die Fortschritte der

Pharmacognosie, Pharmacie

und

Toxicologie



herausgegeben

von

Med.-Rath Dr. Wiggers und **Dr. A. Husemann,**
Prof. in Göttingen. Prof. in Chur.

Neue Folge

des mit Ende 1865 abgeschlossenen Canstatt'schen pharmac. Jahresberichts.

6. Jahrgang. 1871.

(Der ganzen Reihe einunddreissigster Jahrgang).

Göttingen,
Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag.
1872.

Nachricht.

Beim Gebrauch dieses Berichts möge beachtet werden, dass die darin angegebenen Temperaturgrade stets die 100theilige Scale von Celsius betreffen, wenn nicht bestimmt ein R. die von Reaumur oder ein F. die von Fahrenheit anzeigt, dass ferner die mit „Jahresb. für“ anfangenden Citate auf meine vorhergehenden Jahresberichte zurückweisen, dass in den chemischen Formeln ein C das Atom =75,12 vom Kohlenstoff, ein H das Atom = 6,24 und ein H̶ das Aequivalent =12,48 vom Wasserstoff ausdrückt, und dass für alle Grundstoffe die Atomgewichte auf das des Sauerstoffs =100,000 bezogen in Anwendung gebracht worden sind, um zur Vermeidung von sonst leicht möglichen Irrthümern durch sämmtliche Jahresberichte völlig consequent zu bleiben.

W.

Literatur
für
Pharmacognosie und Pharmacie
1871.

1. Pharmacopoea Norwegica. Editio altera Regia auctoritate edita. Christiania: A. Cammermeyer. Leipzig: Cnobloch.
2. Pharmacopoea suecica. Editio septima iterum typis descripta. Stockholmia: Norstedt & Söner.
3. Pharmacopoea rossica. Editio altera. St. Petersburg 1871.
4. Casselmann & Peltz: Die in der zweiten Ausgabe der Russischen Pharmacopoe enthaltenden Veränderungen und Verordnungen. St. Petersburg 1871. bei Ricker.
5. Moodren Sheriff: Supplement to the Pharmacopoeia of India; or a Catalogue of Indian Synonyms of the medical Plants, Products, inorganic and organic Substances included in that work with explanatory and descriptive Remarks etc., in 14 Languages. Madras.
6. Veterinair-Pharmacopoe. Udgivet af det veterinaire sundhetsraad og autorisered af indenrigs Ministeriet in Aaret 1870. Kjobenhavn.
7. Squire: A Companion to the last Edition of the British Pharmacopoeia. 8 Edition. London 1871. Churchill.
8. Jeannel: Formulaire officinal et magistrale international, comprenant environ 4000 Formules tirées des Pharmacopées legales de la France et de l'étranger, ou empruntées à la pratique des Therapeutistes et des Pharmacologistes. Paris 1870. Baillière.
9. Smith: Contributions towards the Materia medica and Natural History of China, for the use of medical Missionaries and native medical Students. By F. P. Smith, M. B. London, medical Missionary in Central-China. Shangai: American Presbisterian Mission Press. London 1871. Trübner & C.
10. Bruckner: Hale's new Remedies, oder die neueren vegetabilischen Arzneimittel Nordamerika's und deren Anwendung in der Praxis. Leipzig 1869. bei W. Schwabe.
11. Sammlung der bewährtesten Hausarzneimittel der Deutschen gegen die am meisten vorkommenden innerlichen und äusserlichen Krankheiten der Menschen, nebst verschiedenen nützlichen Recepten und Belehrungen in Betreff der Krankenpflege. Durchgesehen und geprüft von einem praktischen Arzt. 5. Aufl. Reutlingen.
12. Kernot: Storia della Farmacia et dei Farmacisti oppo i principali Popoli del mondo. Naples 1871.
13. Blancke: Die neuen Gewichte und Maasse. 40 Tabellen zur Verwandlung hannoverscher Maasse und Gewichte in metrische, so wie Umrechnung der Preise. Göttingen 1871. Vandenhoeck & Ruprecht.
14. Owen: The Manual of Pharmacy: designed as a Note-book for Students and a Counter-book for dispensers. London. Simpkin.
15. A. Map of the geographical distribution of the medicinal Substances contained in the British Pharmacopoeia of 1867. London. Churchill.
16. Creteur: Lois et Reglements sur la Pharmacie en Belgique depuis les temps les plus reculés jusqu'a nos jours, ou Code annoté à l'usage des pharmaciens practiciens. Bruxelles 1870: Mayolez.
17. Fehling: Neues Handwörterbuch der Chemie. Auf Grundlage des von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Kolbe und Fehling herausgegebenen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie. Unter Mitwirkung von Bunsen, Fittig, Fresenius, v. Gorup-Besanez, Hofmann, Kekulé, Kolbe, Kopp, Wichelhaus etc. Bd. I. Lief. 1. Braunschweig 1871. Vieweg & Sohn.
18. A. Husemann & T. Husemann: Die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmacologischer und toxicologischer Hinsicht. 4. Lieferung. Berlin 1871. bei J. Springer.

19. Dragendorff: Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institut in Dorpat. Beiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer Gifte. St. Petersburg 1871. Kaiserliche Hofbuchhandlung: Schmitzdorff (Böttger).
20. Harz: Ueber die Entstehung d. fetten Oels in d. Oliven. Wien 1870.
21. Harz: Untersuchungen über die Alkohol- und Milchsäuregährung, nebst einer Bereitungsweise milchsaurer Salze. Wien 1871.
22. Pasteur: Die Alkohol-Gährung. Deutsch von Griessemayer. Augsburg. Lampart & C.
23. Flurer: Die Diastase. Eine ausführliche Zusammenstellung der Untersuchungen über die Vorgänge beim Maischen. München 1870.
24. Neubauer: Ueber die Chemie des Weins. Drei im Winter 1869/70 in Mainz, Oppenheim u. Oesterreich gehaltenen Reden. Wiesbaden.
25. Günther: Beiträge zur Kenntniss der im *Sumach*, in den *Myrobalanen* und in der Dividivi vorkommenden Gerbsäuren. Magister-Dissertation. Dorpat 1871. Laakmann.
26. Ballo: Das Naphtalin und seine Derivate in Beziehung auf Technik und Wissenschaft. Braunschweig 1871. Vieweg & Sohn.
27. Burgemeister: Das Glycerin, seine Geschichte, Darstellung, Zusammensetzung, Anwendung und Prüfung, nebst den wichtigsten Zersetzungen und Verbindungen. Gekrönte Preisschrift. Berlin 1871.
28. Wagner: Illustrirte deutsche Flora. Eine Beschreibung der in Deutschland und in der Schweiz einheimischen Blüthenpflanzen und Gefässkryptogamen. Mit 1250 Holzschnitten. Stuttgart 1871.
29. Weinhold: Die wichtigsten wildwachsenden und angebauten Heil-, Nutz- und Giftpflanzen, mit besonderer Berücksichtigung der deutschen und schweizer Flora. Bonn 1871. E. Weber.
30. Lorinser: Botanisches Excursionsbuch für die deutsch-österreichischen Länder und das angrenzende Gebiet. Nach der analytischen Methode bearbeitet. 3. Aufl. Wien 1871. Gerold & Sohn.
31. Birkmeyer: Kräuterbuch nebst Haus-Apotheke. Mit 96 feinen Pflanzenabbildungen. Neu-Ulm. Helb.
32. Lösecke & Bösemann: Deutschlands verbreitetste Pilze oder Anleitung zur Bestimmung der wichtigsten Pilze Deutschlands und der angrenzenden Länder. Bd. I. Hautpilze. Berlin 1872. Grieben.
33. Bretschneider (Physicien of the Russian Legation at Peking): On the Study and Value of Chinese botanical works; with Notes on the History of Plants and geographical Botany from Chinese Sources. Illustrated with eight Chinese Woodcuts. London.
34. Prior: On the popular names of British Plants. London. Williams.
35. Porcher: Resources of the southern Fields and Forests, medical, economical and agricultural; being also a medical Botany of the southern states; with practical information on the usefull properties of the trees, plants and shrubs. New Edit. Charleston 1869.
36. Flückiger: Uebersicht der Cinchonen von H. A. Weddell. 1871. Schaffhausen: Brodtmann, und Berlin: Gaertner.
37. Oudemans: Bijdrage tot de Kennis van den microscopischen Bouw der Kinabasten. Amsterdam 1871. Van der Post.
38. Collin: Des Rhabarbes. Thése presentée et soutenue à l'école supérieure de Pharmacie de Paris, pour obtenir le diplome de Pharmacien de première classe. 122 Quartseiten und mit 10 Tafeln Abbildungen. Paris 1871. Maréchal.
39. C. Schroff jun.: Beitrag zur Kenntniss des Aconit. Wien 1871.
40. F. Weigelin: Untersuchungen über die Alcaloide der Sabadillsamen. Magister-Dissertation. Dorpat 1871.
41. A. Calkins: Opium and the Opium Appetite, with notices of alcoholic beverages, Cannabis indica, tobacco and Coca, and tea and coffee in their hygienic aspects and pathologic relations. Philadelphia 1871. Lippinkolt & C.

42. C. Rump: Ueber die Eigenschaften und Kennzeichen eines guten und echten tonquinischen Moschus. Hannover 1871. Culemann.
43. E. Rennard: Das wirksame Princip im wässrigen Destillate von Canthariden. Magister-Dissertation. Dorpat 1871. Laakmann.
44. Hager: Erster Unterricht des Pharmaceuten in 99 Lectionen. 2. Aufl. Berlin 1871. J. Springer.
45. Mierzinsky: Die Fabrikation der ätherischen Oele und Riechstoffe. Zum Gebrauch für Fabrikanten, Chemiker, Apotheker, Droguisten und Parfümisten. Berlin 1872. J. Springer.
46. Maier: Die ätherischen Oele, ihre Gewinnung, chemischen und physikalischen Eigenschaften, Zusammensetzung und Anwendung. Neue Ausgabe. Stuttgart 1871. P. Neff.
47. Jobst: Ueber das Wesen und die Anwendung des citronensauren Chinoidins. Stuttgart 1871.
48. Weiss: Die Darstellung künstlicher Mineralwasser. Friedrichshafen 1871. In Commission bei A. Franke.
49. Bonnewyn: Discours sur la Falsification de la Biere par la Picrotoxine. Bruxelles 1871. Menceaux.
50. Hahn: Die wichtigsten der bis jetzt bekannten Geheimmittel und Specialitäten mit Angabe ihrer Zusammensetzung und ihres Werthes. Berlin 1871. J. Springer.
51. Desinfection. Tabelle im Auftrage der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin ausgearbeitet. Zu beziehen durch alle Buchhandlungen zum Preis von 3 Sgr., direct von der Verlags-Buchhandlung: F. Dümmler in Berlin, das Dutzend Exemplare (franco unter Kreuzband) bei Franco-Einsendung von 1 Thaler.
52. Hansen: Ny pharmaceutisk Tidskrift. 3 Aarg. Kjobenhavn 1871.
53. Lindemann: farmaceutisk Tidskrift. 82 Aarg. Kjobenhavn 1871.
54. The Chemists and Druggists Almanac and Diary. London 1871.
55. J. W. Boock and R. J. Brown: The medical Herald an Journal of Pharmacy. Kansas by Leavenworth.
56. Proceedings of the American Pharmaceutical Association at the eightenth annual Meeting held in Baltimore. Philadelphia 1870.
57. Proceedings of the New Jersey Pharmacentical Association at the first annual Meeting held in Trenton. Jersey 1871.
58. Proceedings, Constitution and By-Laws of the Vermont Pharmaceutical Association incorporated at the October-Session of the Vermont Legislature 1870. Rutland 1871. Tuttle & C.
59. The Year-Book of Pharmacy, comprising Abstracts of Papers relating to Pharmacy, Materia medica, Therapeutics and Chemistry, contributed to British and Foreign Journals from 1 July 1869 to 30 Juny 1870, with the Proceedings of the British Pharmaceutical Conference at the seventh annual Meeting, held at Liverpool, Sept. 1870. London 1801. Churchill.
60. Pharmaceutischer Kalender für Nord-Deutschland. Mit einer Beilage: Pharmaceutisches Jahrbuch. XI. Berlin 1871 bei J. Springer.
61. Klinger: Pharmaceutischer Taschenkalender für 1871. Wien.
62. Nader: Oesterreichischer Medicinalkalender für 1871. Wien.
63. Müller: Adressbuch für die deutschen Apotheken, Droguenhandlungen, chemischen Fabriken, Mineralwasser-Anstalten etc. 2. Aufl. Bunzlau 1872.
64. Baldamus & Haupt: Die literarischen Erscheinungen der letzten 5 Jahre (1866—1870) auf dem Gebiete der Chemie und Pharmacie. Leipzig 1871. Heinrich.
65. Hager & Jacobsen: Industrieblätter. Wochenschrift für Fortschritt und Aufklärung in Gewerbe, Hauswirthschaft und Gesundheitspflege. 8. Jahrgang 1871. Berlin. Gerschel.

Von den hier für das Jahr 1871 ausgewählten literarischen Producten sind mir die unter Nr. 17; 18; 19; 20; 21; 32; 36; 37; 39; 42 und 56 genannten Werke von den Verfassern derselben freundlichst übermittelt worden und, indem Ref. dafür bestens dankt, bemerkt er zugleich, dass von dem Inhalte der sub 19; 21; 37; 39; 42 und 56 aufgeführten Werke an den betreffenden Orten im vorliegenden Jahresberichte für Pharmacognosie und Pharmacie ein specieller Gebrauch gemacht worden ist, so dass nur die sub 17; 18; 20; 32 und 36 erwähnten Werke noch übrig sind, um hier in planmässiger Allgemeinheit und Kürze besprochen zu werden.

1. Das Werk Nr. 17 von Fehling etc. kann offenbar als ein eben so grossartiges, wie zeitgemässes und Chemikern etc. höchst angenehmes Unternehmen angesehen werden, welches nach den Artikeln, die Ref. in dem ihm vorliegenden ersten Hefte davon gelesen hat, sicher jeden Abnehmer völlig befriedigen wird, wie solches von den zu Mitarbeitern gewonnenen Chemikern ersten Ranges auch gar nicht anders zu erwarten ist. Sehr erwünscht ist daher auch die Zusage, dass das riesige Werk so rasch gefördert werden soll, um bei Weitem nicht so lange Zeit für seine Vollendung zu bedürfen, wie das ihm zu Grunde gelegte Handwörterbuch, welches schliesslich einen starken Supplementband erforderte, um den ersten seiner 9 Bände zeitgemässe Berichtigungen und Erweiterungen zu gewähren. Das Werk ist begreiflich für Pharmacognosie und Pharmacie nur eine wichtige Quelle, woraus diese Doctrinen zu ihrer wissenschaftlichen Behandlung sehr Vieles schöpfen können, es gewährt aber auch dem Pharmaceuten eine weiter gehende und vielfache Belehrung, die er in seiner Stellung so häufig bedarf und verwerthen kann. Durch eine nicht nachtheilige kürzere Fassung der einzelnen Artikel und durch compresseren Druck wollen die Verfasser zu erreichen streben, dass das Werk dieses Mal nur 6 Bände und jeder derselben 10 bis 12 Hefte (à 24 Sgr.) umfasst. Schreibart bündig, fliessend und klar. Papier, Druck und zahlreiche Holzschnitte ausgezeichnet.

2. Unter Nr. 18 ist das Schlussheft zu dem im Jahresberichte für 1869 S. 8 und für 1870 S. 7 in seiner eigenthümlichen und wichtigen Bedeutung besprochenen Werke von A. und Th. Husemann angezeigt, und ist es Ref. angenehm, sich darüber kurz dahin aussprechen zu können, dass Alles, was er über die drei ersten Hefte dieses für Apotheker und Aerzte unentbehrlichen Buchs rühmend geäussert hat, im gleichen Grade auch für dieses Schlussheft gültig ist.

3. Die Broschüre Nr. 36 von Flückiger betrifft eine Uebersetzung der systematischen botanischen Bearbeitung des Genus *Cinchona* von Weddell, welche im vorigen Jahresbericht S. 5 sub Nr. 39 aufgeführt worden ist, und zwar einen Separat-Abdruck der deutschen Uebersetzung aus der Schweizerischen Wochenschrift für Pharmacie, worin dieselbe zuerst ohne Nennung des Uebersetzers erschien, und woraus ich im vorigen Jahresberichte S. 111 bereits ausführlich referirt habe.

4. Aus der Broschüre Nr. 20 von Harz, einem Separat-Abdruck aus dem 61. Bande der Sitzungsberichte der K. Akad. der W. zu Wien, habe ich nach der ausführlichen Mittheilung derselben in „Wittstein's Vierteljahresschrift" die interessanten Resultate über die Entstehung und Bedeutung des Olivenöls bereits im Jahresberichte für 1870 S. 392 referirt.

5. Ueber das Werk Nr. 32 von Lösecke & Bösemann glaubt Ref. eine Beurtheilung den Botanikern vom Fach überlassen zu müssen, zumal der Endzweck desselben ausser den Grenzen der eigentlichen Pharmacognosie liegt.

I. Pharmacognosie.

a. Pharmacognosie des Pflanzenreichs.

1. Allgemein verbreitete Bestandtheile in Pflanzen.

Stärke-Reihe. In den Jahresberichten für 1868 S. 124 und für 1869 S. 114 habe ich die interessanten Resultate mitgetheilt, zu welchen Flückiger bei der Untersuchung des von der „Psylla Eucalypti" auf den Blättern von mehreren Eucalyptus-Arten, besonders auf denen des Eucalyptus dumosa erzeugten und *Lerp* genannten Gespinnstes gekommen war, in Folge welcher dasselbe sich als ein 14 Proc. Wasser und 53 Procent eines syrupförmigen Zuckers einschliessendes Fadengewebe herausstellte, in welchem letzteren Flückiger eine eigenthümliche Modification von Stärke erkannte. Seitdem hat Flückiger (Archiv der Pharmacie CXCVI, 7—31) eine neue Portion Lerp von Simmonds in London erhalten und nun diese Gelegenheit benutzt, nicht allein die eigenthümliche Stärke-Modification darin, jetzt *Lerp-Stärke* genannt, noch weiter chemisch zu studiren und nochmals zu analysiren, sondern auch ihre Verhältnisse mit denen der *Stärke*, des *Zellstoffs*, *Lichenins*, *Fungins* und des *Inulins* zu vergleichen, und wird er dabei zu dem allgemeinen Schluss geführt, dass alle genannten 6 Substanzen für Formen eines und desselben Körpers erklärt werden müssen und, ähnlich also wie Species einer Pflanzengattung, eine Reihe von Stoffen repräsentiren, welche nicht allein schon einzelne Uebergänge aufzuweisen hat, sondern der gewiss auch noch weitere Glieder anzuschliessen sich auffinden lassen werden.

Schon lange sind bekanntlich die genannten Glieder dieser Gruppe von Körpern chemisch gleich zusammengesetzt befunden und als isomerische und polymerische Formen von der Formel $C^6H^{10}O^5$ betrachtet worden, und hat Flückiger es offenbar nicht mehr für nöthig erachtet, diese Seite ihrer Zusammengehörigkeit durch neue Elementaranalysen der letzteren 5 Körper nochmals nachzuweisen, wenigstens sind keine solche mitgetheilt worden, aber dafür hat er die physikalischen Beschaffenheiten und die bekannten, zum Theil auch noch durch eigne Versuche vervollständigten Reactionen der genannten Substanzen speciell und bis zu dem

Grade erörtert, bis zu welchem er es zur Begründung seiner allgemeinen Folgerung für hinreichend hielt.

In einem Jahresbericht für Pharmacognosie dürfte man jedoch ein ausführliches Referat darüber wohl nicht erwarten, und beschränke ich daher dasselbe hier auf die Mittheilung der ungleichen Verhältnisse obiger Körper, wie sie Flückiger in einer Tabelle kurz formulirt:

a. *Wahre Stärke* hat eine geschichtete Structur, löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, quellt in heissem Wasser stark auf (Kleister), färbt sich durch Jod schon direct blau, ist in einer Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak wenig löslich und wenig aufquellend, quellt sowohl in concentrirten Lösungen solcher Salze von Alkalien, die zu ihrer Lösung höchstens bis zu 4 Theilen Wasser bedürfen (vrgl. auch Jahresb. f. 1865 S. 104 und f. 1868 S. 310), als auch mit Chloral und Glycerin sehr stark auf und löst sich auch reichlich darin zu einer Flüssigkeit, die durch Jod blau wird und nach Rechts rotirt.

b. *Lerp-Stärke* bildet undeutlich geschichtete Fäden, löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, aber bei +130° völlig klar auf, färbt sich durch Jod schon ohne Mitwirkung von Schwefelsäure blau, ist in einer Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak nicht löslich, quellt in den vorhin bezeichneten Salzen der Alkalien nicht auf, löst sich aber etwas darin zu einer Flüssigkeit, welche nach Rechts rotirt.

c. *Zellstoff* in Gestalt von *Zellhäuten* der Cotyledonen gewisser Gewächse ist sowohl in kaltem wie in heissem Wasser löslich und die Lösung wird durch Jod auch ohne Mitwirkung von Schwefelsäure blau.

d. *Zellstoff* in Gestalt von *Baumwolle* bildet bandartige Zellen, die sich weder in kaltem noch heissem Wasser lösen, durch Jod nicht gefärbt, aber nach Einwirkung von Schwefelsäure blau werden, sich in Kupferoxyd-Ammoniak lösen, aber in den Lösungen der genannten leicht löslichen Alkalisalzen nicht verändern.

e. *Zellstoff* in Gestalt von *Lichenin* ist structurlos, gibt sowohl mit kaltem als mit heissem Wasser eine Lösung, färbt sich sowohl ohne als mit Schwefelsäure blau, und wird von Kupferoxyd-Ammoniak sowie auch von den Lösungen der genannten leichtlöslichen Alkalisalze aufgelöst.

f. *Zellstoff* in Gestalt von *Fungin* bildet fadenförmige Zellen (Hyphen), ist in kaltem und heissem Wasser nicht löslich, färbt sich durch Jod auch unter Mitwirkung von Schwefelsäure nicht blau, und löst sich auch in den Lösungen der genannten Alkalisalze nicht auf.

g. *Inulin* ist structurlos aber krystallinisch, wird von heissem, aber nicht von kaltem Wasser aufgelöst, färbt sich durch Jod auch unter Mitwirkung von Schwefelsäure nicht blau, und rotirt nach Links.

Zum Schluss macht Flückiger darauf aufmerksam, dass der Zellstoff in dem Arillus der Muskatfrüchte wahrscheinlich hierher

gehöre und sich den sub b erwähnten Zellhäuten anschliesse, daher er mit Unrecht für Dextrin erklärt worden sey.

Gerbsäuren. In Folge eines Auftrags der Königlichen Regierung zu Wiesbaden hatte Neubauer (Zeitschrift für analytische Chemie X, 1—41) eine gewisse Anzahl von Eichenrinden auf ihren Gehalt an Gerbsäure zu prüfen bekommen, und hat derselbe diese Aufgabe nicht oberflächlich nach einer der im Jahresberichte für 1870 S. 24 nachgewiesenen Methoden, sondern nach der unter denselben möglichst gründlich zu lösen gesucht, welche nach seinen zahlreichen Vorversuchen die genauesten und übereinstimmendsten Resultate gewährt, nämlich nach der von Monier-Löwenthal mit einigen darin noch zweckmässig befundenen Verbesserungen. Die sehr werthvolle Abhandlung darüber muss jedoch, um sie gehörig zu würdigen und anzuwenden, in ihrer Ganzheit gelesen werden, und würde ich daher mit ihr um so mehr die Grenzen dieses Berichts überschreiten, als sie im Wesentlichen einen technischen Gegenstand verfolgt, und hebe ich daher aus derselben nur die folgenden Momente von allgemeinerem Interesse hervor.

Die Gerbsäure der asiatischen und chinesischen Galläpfel ist von der in der Eichenrinde und vielen anderen Gewächsen so wesentlich verschieden, dass die Prüfungserfolge mit derselben nicht ohne Fehler nach den Grundlagen berechnet werden können, welche für die Gallusgerbsäure festgestellt worden sind, wie solches auch schon mehrseitig und namentlich ganz bestimmt von Günther (Jahresb. für 1870 S. 26) ausgesprochen worden. — Die Zusammensetzung und das Atomgewicht der

Eichengerbsäure sind durchaus mangelhaft bekannt, dass sie aber darin nicht mit der Gallusgerbsäure übereinstimmen kann, zeigen unzweifelhaft ihre abweichenden Eigenschaften: So gibt die Gallusgerbsäure unter bekannten Verhältnissen Gallussäure und Brenzgallussäure, die Eichengerbsäure dagegen nie Gallussäure und statt der letzteren Brenzcatechusäure; gegen Leimlösung verhalten sich beide Gerbsäuren anscheinend zwar gleich, aber der Niederschlag mit der Gallusgerbsäure fault im feuchten Zustande sehr leicht, während der mit Eichengerbsäure selbst unter Wasser nach 4 Wochen noch kein Zeichen der Fäulniss darbietet, die erstere kann daher kein der Fäulniss widerstehendes und überhaupt kein brauchbares Leder erzeugen, wie solches mit der Eichengerbsäure bekannt ist. Daher liefern auch alle Gallusgerbsäure-haltigen Vegetabilien kein brauchbares Leder (wo man daher Gallussäure in kleinen Mengen neben einer Gerbsäure findet, scheint die letztere immer Gallusgerbsäure zu seyn?).

Nach der Methode von Wagner (Jahresb. für 1868 S. 20) hat Neubauer ganz unbrauchbare Resultate erhalten.

An die Resultate der im vorigen Jahresberichte S. 23 besprochenen Untersuchungen über Gerbsäure von Günther hat Derselbe weiter die angereiht, welche er bei einer speciellen Erforschung der Gerbsäuren im Rhus coriaria et typhina (*Sumach*, in

den Früchten von Caesalpinia Coriaria (*Dividivi* oder *Libidibi*) und in den sogenannten *Myrobalanen* erhalten und zur Abfassung seiner S. 4 sub 25 dieses Berichts aufgeführten Magister-Dissertation verwandt hat.

Nach seinen Versuchen will es scheinen, wie wenn alle 3 Vegetabilien einerlei Gerbsäure und daneben etwas von einer darin gleichen Art von Gallussäure enthalten.

Die *Gerbsäure* darin soll eine glucosidische Natur haben, der Gallus- und Pyrogallussäure ähnliche Zersetzungsproducte geben, in ihrem Verhalten gegen Salze von Eisenoxyd, Eisenoxydul, Bleioxyd und Kupferoxyd, sowie gegen Brechweinstein, Leim, Gold- und Platinchlorid mit der Gallusgerbsäure übereinstimmen, aber mehr Wasserstoff enthalten und daher ein grösseres Atomgewicht besitzen, sowie auch eine Gallussäure abspalten, welche sich leichter zu secundären Verwandlungsproducten zersetze.

Die vorhin erwähnte *Gallussäure* soll sich ebenfalls gegen Salze von Eisenoxyd, Eisenoxydul, Bleioxyd und Kupferoxyd, sowie gegen Brechweinstein, Leim, Gold- und Platinchlorid eben so verhalten, wie die Gallussäure von Gallusgerbsäure, aber mehr Wasserstoff enthalten, vielleicht der Formel $C^{14}H^{14}O^{10}$ entsprechen und daher wohl *Hydrogallussäure* genannt werden können, während der gewöhnlichen Gallussäure bekanntlich die Formel $C^{14}H^{12}O^{10}$ zukommt.

Die Zahlen, welche Günther bei seinen Analysen sowohl von der Gerbsäure als auch von der Gallussäure bekam, sind zwar nicht sehr erheblich verschieden von denen, welche die nun festgestellte Formel für die Gallusgerbsäure und der Gallussäure (s. weiter unten in der Pharmacie den Artikel „Acidum gallotannicum") voraussetzt, aber sie weichen davon doch in so weit ab, dass man aus ihnen noch keine Identität damit auffassen darf, und die Angabe, dass die Gerbsäure aus den oben genannten 3 Vegetabilien beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure wirklich Zucker abspalten soll, würde einer Identität völlig widersprechen (aber sicher constatirt erscheint Ref. die Verschiedenheit darum doch noch nicht, denn wie schwierig hat es gehalten, zu beweisen, dass die Gallusgerbsäure kein Glucosid ist, und welche Schwierigkeit hat es, Gerbsäuren völlig rein für Analysen herzustellen?).

Gerüche. In einer 20 Seiten langen Abhandlung hat Ludwig (Archiv der Pharmac. CXCVII, 225—245) hauptsächlich zum Zwecke der Vorprüfung bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen eine grosse Anzahl der am häufigsten vorkommenden einfachen und zusammengesetzten Körper aus allen 3 Reichen der Natur vorgeführt und deren Geruch vergleichend mit sehr bekannten Substanzen nach Angaben von Chemikern etc. und zum Theil auch nach eigner Auffassung bezeichnet. Ich glaube auf diese Zusammenstellung einfach hinweisen zu können.

2. Arzneischatz des Pflanzenreichs nach natürlichen Familien geordnet.

Mycetes. Pilze.

Lösecke (Leipziger Apotheker-Zeitung 1871 S. 157) scheint ziemlich sicher nachgewiesen zu haben, dass der

Agaricus oreades Bolt., wenigstens nach dem Einsammeln an der Luft auf einer Schüssel über einander liegend, wirklich *Blausäure* aushaucht. Er hatte von diesem Pilz des Nachmittags mehrere Exemplare aus feuchtem Grase in einer Wiese gesammelt und von ihren Stielen befreit. Sie rochen angenehm pilzartig, aber spät Abends auffallend stark nach Blausäure. Er übergoss dann einen Theil der Hüte in einem cylindrischen Glasgefässe mit Wasser und den anderen Theil überdeckte er auf der Schüssel mit einer umgekehrten Schale, auf deren Boden etwas Lackmuspapier befestigt war. Am folgenden Morgen war der Geruch nicht schwächer geworden und das Lackmuspapier geröthet (hier dürfte zu bemerken seyn, dass Blausäure nicht sauer reagirt). Nun befeuchtete Lösecke frisch bereitetes Guajacpapier mit einer verdünnten Lösung von Kupfervitriol und hielt es über die Pilzhüte, deren Ausdünstung das Papier blau färbte (Jahresb. für 1868 S. 436). — Könnte diese blaue Färbung nicht aber auch von Ammoniak herrühren? —

Als Lösecke ferner das mit den Pilzhüten macerirte Wasser mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Eisenchlorid, darauf mit Kalilauge und nun mit Salzsäure versetzte, resultirte eine schwach grünlich gelbe Flüssigkeit. Wurde das mit den Hüten macerirte Wasser mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit ein wenig Eisenchlorid versetzt, so zeigte sich eine schwache aber unverkennbare Rhodaneisen-Reaction.

Endlich übergoss Lösecke *einerseits* 200 Grammen der Pilzhüte mit 50 Grammen Alkohol und 250 Grammen Wasser, und *anderseits* 200 Grammen der Pilzhüte bis zur Ueberdeckung mit Wasser, dem 1 Gramm Kalihydrat zugesetzt worden war. Nach einem mehrstündigen Maceriren wurden die beiden erzeugten Auszüge abfiltrirt. Beide Auszüge rochen deutlicher nach Blausäure und die extrahirten Hüte nur pilzartig. Beide Auszüge verloren durch Kupfervitriol den Geruch nach Blausäure und erzeugten allmälig schmutzig graue Niederschläge, welche, ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, Destillate gaben, welche entschieden nach Blausäure rochen und die schönsten und deutlichsten Reactionen auf Blausäure hervorbrachten, namentlich durch Bildung von Berlinerblau, Eisenrhodanid etc.

Lösecke hebt ausdrücklich hervor, dass der Geruch nach Blausäure erst nach einer gewissen Zeit des Liegens an der Luft aufgetreten sey, und er will diese seine Beobachtung weiter verfolgen, um zu erfahren, ob die Blausäure sich immer oder nur unter gewissen Umständen erzeuge, und welche event. diese Umstände sind.

Exidia Auricula Fr. Hirneola Auricula Judae Cooke. Während wir in europäischen Ländern allgemein anzunehmen pflegen, dass dieser Pilz unter dem Namen *Judasohren* nur als ein sehr werthvolles Mittel bei Augen-Entzündungen verwendet werde, zu welchem Endzweck ihm noch jüngst Stickel (Jahresb. für 1864 S. 11) eine Lobrede hielt, um ihn der unbegründet allmälig eingetretenen Vergessenheit zu entziehen, weist jetzt Cooke (Pharmac. Journal and Transact. 3 Ser. I, 681) nach, dass derselbe in enormen Quantitäten von chinesischen Gutschmeckern auf ähnliche Weise wie indische Vogelnester, Seealgen, Schnecken, Fleischpilze und andere gelatinöse Substanzen zu Lieblingsspeisen benutzt wird. Der genannte Pilz kommt nicht bloss bei uns an alten Hollunderstämmen, sondern auch in den vereinigten Staaten von Nordamerika und auch namentlich auf den Gesellschaftsinseln in Australien so massenweise vor, dass man ihn insbesondere auf diesen einsammelt und von Tahiti aus alljährlich 100000 Pfund nach China ausführt. (Vrgl. auch Jahresb. für 1870 S. 240.)

Spermoedia Clavus. In der „Bunzlauer pharmaceutischen Zeitung für 1871 S. 59“ werden von einem Ungenannten einige auf Erfahrungen eines Arztes gegründete und daher sehr beachtenswerthe Angaben über *Mutterkorn* als Heilmittel mitgetheilt.

Zunächst erklärt es derselbe für eine weise Vorschrift, dass man das Mutterkorn nicht allein in bester Qualität auswählen, sondern auch alljährlich erneuern soll, weil es auch bei der sorgfältigsten Aufbewahrung in wenig Monaten sein schönes frisches Ansehen und dem entsprechend seine Wirkungen einzubüssen anfange. Derselbe will ferner bemerkt haben, dass das Mutterkorn schon beim üblichen Trocknen etwas an Wirksamkeit verliere, und er räth daher in den Fällen, wo es sich um die Anwendung seines Pulvers handle, dasselbe sogleich nach dem Einsammeln in möglichst niedriger Temperatur zu trocknen, dann zu pulvern, das Pulver in kleine Gläser vertheilt luftdicht verschlossen aufzubewahren und auch dieses Pulver alljährlich zu erneuern. Endlich so hat er eine aus dem Mutterkorn bereitete Tinctur als die wirksamste Arzneiform davon befunden, aber nur dann, wenn sie aus dem frisch eingesammelten und gar nicht getrockneten, und nur zerstampften Mutterkorn sogleich bereitet wird, und zwar in der Menge, welche für ein Jahr ausreicht, um sie alsdann ebenfalls wieder zu erneuern.

Die Aufbewahrungsweise in Gestalt von Pulver erklärt dagegen Hirschberg (Archiv der Pharmacie CXCVI, 88) nach seinen Erfahrungen, wie auch schon früher anderseitig, für ganz unzulässig, indem das Pulver sehr hygroscopisch ist und, zumal beim öftern Oeffnen des Glases, über kurz oder lang in eine zusammengebackene und, als Zeichen des Verderbens, nach Propylamin (Häringen) riechende Masse übergeht, welche mehr oder weniger und selbst ganz unwirksam seyn kann. Hirschberg fordert daher, dass man für den Arzneigebrauch nur gut ausgebildete und unver-

letzte Mutterkörner einsammlen, dieselben in gelinder Wärme bis zum Gleichbleiben des Gewichts austrocknen und dann sogleich in kleine Gläser vertheilt luftdicht verschlossen aufbewahren möge, um davon erst für den jedesmaligen Gebrauch die nöthige Menge zu pulvern. Soll und muss übrigens das Mutterkorn als Pulver oder contundirt vorräthig seyn, so empfiehlt Hirschberg, nicht grössere Mengen davon herzustellen und dieslben nach der nöthigen Zerkleinerung oder Pulverisirung vor dem Einbringen in luftdicht zu verschliessende Gläser erst noch einmal sorgfältig auszutrocknen. — Die Beurtheilung der Zweckmässigkeit einer Tinctur von Mutterkorn stellt Hirschberg den Aerzten anheim.

Ganser (Archiv der Pharmacie CXCIV, 195—212) hat ferner auf Veranlassung einer Preisaufgabe der Hagen-Bucholz'schen Stiftung für 1869—70 eine chemische Untersuchung über die Bestandtheile des Mutterkorns unternommen und dafür auch den Preis erhalten.

Aus der Geschichte führt Ganser in der Einleitung nur die Arbeiten von Vauquelin, Pettenkofer, Winckler, Wiggers, Fiedler, Wenzell und Ludwig vor, und die Resultate seiner eigenen Bestrebungen ergeben sich aus Folgendem:

Durch ein bis zum Erschöpfen getriebenes deplacirendes Behandeln mit Aether und Verdunstung desselben bekam Ganser aus dem Mutterkorn nur 30 Procent eines dickflüssigen und bräunlich gelben *fetten Oels*, welches eigenthümlich und schwach ranzig roch, fade und etwas bitter und kratzend schmeckte, sich auch in Chloroform, Benzin, ätherischen und fetten Oelen löste, während absoluter Alkohol 2 Procent eines *braunen Harzes*, aber keine fetten Säuren daraus auflöste und dabei das Oel schön hellgelb, fast geruchlos und milde und nur schwach ranzig schmeckend zurückliess. Mit Bleioxyd gab das Oel ein ziemlich festes Pflaster und mit Natronlauge eine ziemlich harte, gelblich braune Seife. Die letztere Verseifung wurde in einer Retorte mit abgekühlter Vorlage unternommen, aber in dem dabei übergegangenen Wasser konnten weder Ammoniak noch andere flüchtige Basen gefunden werden, wiewohl es beim Vermischen mit Salzsäure weisse Nebel entwickelte und sich röthlich färbte.

Das Oel hatte 0,916 spec. Gew. bei +15°, erstarrte bei +1° zu einer gallertartigen Masse, wurde aber auch bei —5° noch nicht starr. Mit 1 Proc. rauchender Salpetersäure zeigte das Oel noch keine Bildung von Elaidin, und verdickte es sich beim Erhitzen mit 4 Proc. der rauchenden Salpetersäure nur etwas. — Den von Ludwig etc. (Jahresb. für 1869 S. 25) in dem Oel entdeckten Gehalt an *Cholesterin* bestimmte Ganser quantitativ zu 0,036 Proc. vom Mutterkorn. — Nach dem Verschlucken von 10—14 Grammen von dem (rohen?) Oel bekam Ganser selbst sehr unangenehme, aber schliesslich spurlos verschwindende Zufälle, worüber das Specielle nicht hierher gehört.

Die durch Alkohol aus dem rohen Oel ausgezogene und beim Verdunsten desselben zurückbleibende *Harzmasse* war dickflüssig,

dunkelbraun, roch und schmeckte wie das rohe Oel, aber viel stärker, löste sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, ätherischen und fetten Oelen, bildete mit Kalilauge eine durch Kochsalz nicht ausfällbare Harzseife, und gab mit concentrirter Schwefelsäure eine braunrothe Lösung, woraus Wasser ein grüngefärbtes Product abschied. Salpetersäure färbte dasselbe gelb und scheint damit Pikrinsalpetersäure hervorzubringen. Bei monatelangem ruhigen Stehen schied sich das erwähnte Cholesterin langsam in gelben warzigen Krystallen aus. — Dieselbe weiche Harzmasse scheidet sich zuweilen auch einem kleinen Theil nach aus dem fetten Oel ab, nachdem der Aether davon abdestillirt worden ist. — Auf den Organismus wirkt diese weiche Harzmasse eben so, wie das rohe Oel, aber weit stärker.

Durch eigends angestellte Versuche war Ganser nicht im Stande, die Gegenwart von *Trimethylamin* oder *Methylamin* oder sonst einer flüchtigen Base im Mutterkorn nachzuweisen, und nimmt er daher an, dass sich die erstere Base da, wo man sie aus dem Mutterkorn erhalten habe, durch starke chemische Agentien künstlich erzeugt haben müsse (Jahresb. für 1852 S. 25). Der den Häringen ähnliche Geruch, welchen Ganser an dem mit Aether erschöpften Mutterkornpulver beim Reiben zwischen den Fingern bemerkte, muss daher von einem anderen, noch unbekannten Körper abhängen.

Dagegen hat er nach den Vorschriften von Wenzell (Jahresb. für 1864 S. 12) sowohl die beiden von demselben aufgestellten festen Basen *Ecbolin* und *Ergotin* als auch dessen *Ergotsäure* aus dem Mutterkorn darzustellen gesucht, auch erhalten und ungefähr eben so, wie Wenzell beschrieben, während bekanntlich Manassewitz (Jahresb. für 1867 S. 20) davon wohl das Ergotin, aber weder das Ecbolin noch die Ergotsäure daraus zu erzielen vermochte.

Die beiden Basen sollen übrigens beim Vermischen mit Salzsäure den von Chenopodium olidum bekannten Geruch entwickeln, und das *Ergotin* mit der Salzsäure auch ein in schönen langen Nadeln krystallisirendes Salz bilden können. (Da beide Basen mit Kalilauge Ammoniak entwickelten, so könnten die Krystalle auch wohl Salmiak gewesen seyn.)

Endlich so hat Ganser im Mutterkorn noch *Zucker* (ohne dessen Natur festzustellen), *Albumin* (3,2 %), *Kali*, *Kalk*, *Magnesia*, *Phosphorsäure*, *Schwefelsäure* und *Chlor* erkannt.

Unsere Kenntnisse von den Bestandtheilen des Mutterkorns sind also durch diese Untersuchung, einige wenige Reactionen abgerechnet, weder sicherer aufgeklärt noch erweitert worden.

Cooke (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 702) hat die Entwickelung des Mutterkorns in der Art, wie schon Tulasne (Jahresb. für 1855 S. 8), bis zum vollendeten Claviceps purpurea abgehandelt. Für uns findet Ref. nichts Neues mehr darin.

Asphodoleae. Asphodoleen.

Aloe. Bei einem in England gebräuchlichen Decoctum Aloes compositum, welches aus Aloeextract, Myrrhe, Safran, kohlensaurem Kali, Süssholzextract etc. mit Wasser bereitet wird, hat man allgemein die Erfahrung gemacht, dass dasselbe beim Aufbewahren allmälig den bitteren Aloe-Geschmack, nach Einigen damit zugleich auch die purgirenden Wirkungen verliert, und hatte Tilden es dann übernommen, die Ursache davon durch Versuche zu erforschen, deren Resultate er nun (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 375) mittheilt, welche theils eine Bestätigung und Erweiterung unserer Kenntnisse von den Bestandtheilen der Aloe, theils aber auch eine andere Beurtheilung ihrer Bedeutung involviren. So hat er zunächst die Existenz des schon von Smith (Jahresb. für 1851 S. 33) entdeckten krystallisirbaren

Aloins bestätigt und dasselbe so stabil befunden, dass es ihm auffällig war, wie man bei der Isolirung desselben aus der Aloe auf Schwierigkeiten habe stossen können und, um eine Veränderung desselben zu verhindern, besondere Vorsichtsregeln empfohlen habe (Jahresb. für 1856 S. 10), welche letzteren jedoch schon Moet (Jahresb. für 1857 S. 13) nur theilweise nöthig fand.

Zur Darstellung des Aloins wandte Tilden die bekanntlich in England sehr beliebte Barbadoes-Aloe an: dieselbe wurde zerkleinert, mit etwa der 9fachen Menge Wassers, dem ein wenig Schwefelsäure oder schweflige Säure oder Salzsäure zugesetzt worden war, bis zur Lösung gekocht und dieselbe zum Absetzen des Aloeharzes 24 Stunden lang ruhig gestellt. Dann wurde die Lösung davon klar abgegossen, bis zum doppelten Gewicht der angewandten Aloe verdunstet und bei Seite gestellt, worauf sich das gelbe krystallisirte Aloin so reichlich daraus absetzte, dass es nach dem Abtropfen der Mutterlauge und Reinigen durch 1- oder 2maliges Umkrystallisiren mit heissem Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt worden war, 20 Procent von der Aloe betrug, während Robiquet nur 15 Procent daraus erhalten hatte. (Die Barbadoes-Aloe ist bekanntlich eine Leberaloe und würde Tilden eine gemeine, durchsichtige Aloe, z. B. die Cap-Aloe, so behandelt haben, so hätte er sicher viel weniger oder gar kein krystallisirbares Aloin daraus isoliren können — Jahresb. für 1853 S. 21).

Aus der von dem krystallisirten Aloin abgegossenen Mutterlauge bekam Tilden durch Verdunsten ein vorschriftsmässig beschaffenes Extractum Aloes.

Nach Tilden verändert sich das Aloin nicht, wenn man es in Wasser oder Alkohol siedend auflöst und die Lösungen siedend verdunstet, und es schiesst dann in seiner früheren Beschaffenheit daraus wieder an; man kann die Lösungen selbst bis zur Trockne verdunsten und das rückständige Aloin sogar ohne Veränderung bis zum Schmelzen erhitzen, aber dann ist es wasserfrei geworden und ein wenig anders gefärbt, so dass es sich nun etwas schwerer auflöst und aus der Lösung langsamer wieder auskrystallisirt, was

leicht erklärlich ist. Durch Wärme, wenn sie nicht bis zur Verkohlung getrieben wird, erfährt das Aloin mithin keine Verwandlung. Eben so verändert sich das Aloin nicht, wenn man es mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure kocht, oder wenn man es kalt in concentrirter Schwefelsäure löst, die Lösung verdünnt und nun kocht. Das Aloin ist also kein Glucosid, wie man nach Kosmann's Angaben (Jahresb. für 1861 S. 19) hätte vermuthen sollen. Eine Lösung des Aloins wird durch Brechweinstein und Eisenoxydulsalze nicht sichtbar afficirt, während Eisenoxydsalze und die Fehling'sche alkalische Kupferlösung zersetzend darauf einwirken, indem die ersteren dadurch mit olivengrüner Färbung zu Oxydulsalzen reducirt werden, und aus der letzteren rothes Kupferoxydul abgeschieden wird.

In einer Lösung in Wasser oder Alkohol endlich absorbirt das Aloin Sauerstoff aus der Luft, jedoch sehr langsam, wenn die Lösung rein ist oder nur Säuren (d. h. nicht oxydirende) enthält, dagegen sehr rasch, wenn irgend ein Alkali oder alkalische Erde auch nur in geringer Menge zugegen ist, und es verwandelt sich damit in eine dunkelbraune, amorphe, geschmacklose und mit Basen verbindbare Masse, deren Natur von Tilden nicht weiter erforscht wurde, als dass er damit eine Bleiverbindung darstellte und durch Analyse derselben nachwies, dass sie im Verhältniss zum Kohlenstoff viel reicher an Sauerstoff ist.

Dieses Aloin betrachtet Tilden als den allein bitter schmeckenden Bestandtheil aller Aloesorten, und er erklärt daher nun den raschen Verlust des bitteren Geschmacks bei dem oben genannten Decoct aus der durch den Einfluss des demselben zugesetzten kohlensauren Kali's sehr beförderten Oxydation des Aloins auf Kosten des Sauerstoffs der Luft zu dem erwähnten geschmacklosen Product, und um einen solchen Einfluss jedenfalls zu verhindern, macht er auch bei der Isolirung des Aloins aus der Aloe den dabei oben erwähnten Zusatz von ein wenig Säure.

Dagegen hält Tilden, gleichwie Robiquet (Jahresb. f. 1856 S. 11), das Aloin nicht für den purgirend wirkenden Bestandtheil der Aloe und bemerkt, dass dieser noch unerwiesen sey und die Angaben darüber noch ganz confus wären. — Das von Robiquet (Jahresb. für 1846 S. 32) aufgestellte

Aloetin oder *Aloebitter* der meisten Autoren erklärt Tilden für ein theils durch Wärme und theils durch den Sauerstoff der Luft alterirtes Aloin, und daher für ein Gemisch von wasserfreiem (daher amorphem) Aloin und dem vorhin angeführten Oxydationsproduct des Aloins, wovon das erstere mit Wasser etc. seine Krystallisirbarkeit wieder erlangen könne, hat aber für diese Annahme noch keine hinreichende Beweise vorgebracht. — Das in der Aloe allgemein angenommene

Aloeharz führt nach Tilden diesen Namen nur wegen seiner beträchtlichen Löslichkeit in heissem Wasser, also ohne hinreichende Ansprüche darauf, und eine

Aloesäure oder die Gerbsäure der Autoren existirt nach Tilden in der Aloe nicht, indem von den zur Annahme derselben geführten Reactionen die mit Eisensalzen dem krystallisirbaren Aloin, und die auf Lackmuspapier dem im Aloetin vorkommenden Oxydationsproduct angehört.

Ueber diese Angaben erheben T. & H. Smith (Pharmaceutical Journ. and Transact. 3 Ser. I, 402) einige Reclamationen: einerseits begreifen sie nach denselben nicht, welchem Bestandtheil sie die purgirenden Wirkungen der Aloe zuschreiben könnten, wenn sie nicht das Aloin besitzen soll, und anderseits fabriciren und verkaufen sie seit der Entdeckung das krystallisirte Aloin in *immer* gesteigerter Menge, so dass sie gegenwärtig mehrere Tausend Unzen alljährlich davon absetzen, indem angesehene Aerzte dasselbe vortrefflich wirksam befunden hätten und es selbst der Aloe vorzögen.

Allerdings sind in den Aloesorten noch keine anderen wesentlichen Bestandtheile gefunden und aufgestellt worden als Aloin, Aloebitter und Aloeharz, und erscheint nach allen bisherigen Forschungen die Annahme wohl nicht mehr ungereimt, dass die beiden letzten Körper aus dem ursprünglichen Aloin bei der Bearbeitung des Aloesaftes durch den Sauerstoff der Luft gleichzeitig hervorgehen, und dass wiederum davon das Aloebitter (Aloetin) stärker purgirend wirkt, wie das krystallisirbare Aloin, wenn die landläufige Annahme richtig ist, dass das fast ganz daraus bestehende Extractum Aloes stärker wirkt, wie die Aloe für sich, und dass man auch die durchsichtigen Aloearten, welche ungleich reicher daran sind, wegen stärkerer Wirkung den an krystallisirbaren Aloin viel reicheren Leberaloearten vorzieht. Dass das Aloebitter die von Tilden angenommene Beschaffenheit haben soll, ist schon wegen der Leichtlöslichkeit desselben in Wasser nicht wahrscheinlich, und ehe der Process der Oxydation des Aloins durch den Sauerstoff der Luft nicht gründlich chemisch und die Producte davon nicht auch genau und vergleichend mit dem Aloin pharmacologisch studirt worden sind, dürfte man wohl zu keinen klaren Begriffen darüber kommen können. Hätte das Aloebitter die von Tilden angenommene Beschaffenheit und besässe weder das krystallisirte und wasserhaltige noch das wasserfreie und amorphe Aloin die purgirenden Wirkungen, so würden diese nur dem Aloeharz oder dem im Aloebitter vorkommen sollenden geschmacklosen Oxydationsproduct zugeschrieben werden müssen, was nicht wahrscheinlich aussieht.

Auf Smith's Reclamationen hat Tilden (Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 423) endlich eine Art von Rechtfertigung folgen lassen, wodurch aber keine weitere Aufklärung gewonnen wird.

In der Versammlung der Schweitzer Apotheker in Thun und Interlaken am 18. und 19. August 1871 hat ferner Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1870 S. 331) über 2 noch wenig bekannte Aloesorten einen Vortrag gehalten, woraus die genannte Zeitschrift in der Meinung, dass Flückiger selbst darüber eine ausführliche Abhandlung herausgeben werde, nur einige kurze

Mittheilungen macht. Die eine dieser beiden Sorten kommt aus *Natal* und wird vom Cap der guten Hoffnung versendet, und die andere wird auf *Zanzibar* gewonnen. Die erstere ist schon dadurch wichtig zu beachten, dass sie nicht das Aloin der uns bekannten Aloesorten, sondern an Stelle desselben ein *Nataloin* enthält, und die zweite dadurch, dass darin weder jenes Aloin, noch dieses Nataloin vorkommt, dagegen ein dritter Körper, der noch nicht benannt worden ist. Während nämlich das bekannte Aloin sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst, und bei +100° sein Krystallwasser abgibt, ist das in dieser Aloe vorkommende Nataloin wasserfrei und in den genannten Flüssigkeiten nur wenig löslich. Das letztere bedarf z. B. 36 Theile Alkohol, etwas weniger Essigäther und 36 Theile Holzalkohol zur Lösung, aus denen man es durch Verdunsten an der Luft leicht wieder gewinnen kann. In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich characteristisch braun. Uebrigens hat eine Elementar-Analyse desselben, deren Resultate noch nicht mitgetheilt worden sind, eine grosse Analogie mit dem bekannten Aloin herausgestellt. — Die *Natal-Aloe* wird von einer noch nicht bestimmten Aloe-Art gewonnen und kann schon leicht dadurch erkannt werden, dass sie ein sehr hellgelbes Pulver liefert. — Die *Zanzibar-Aloe* kommt seit 3 bis 4 Jahren auf den englischen Markt. Sie besitzt eine krystallinische Structur, einen anfangs süssen und darauf bitteren Geschmack, und eine braunrothe Farbe. Der anstatt des Aloins und Nataloins darin vorkommende neue Körper löst sich schon in 2 bis 3 Theilen Holzgeist, und er verliert 11 bis 12 Atome Wasser bei +100°.

Die vorhin angedeutete ausführliche Arbeit über diese beiden Aloesorten hat Flückiger nun auch schon und offenbar aus dem Grunde in dem „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 193—196“ mitgetheilt, weil er diese Sorten dazu von Hanbury zugesandt bekommen hatte. — Von der

Natal-Aloe erhielt er grosse Stücke, welche schon durch ihre Undurchsichtigkeit und blasse Farbe merkwürdig erschienen. Selbst sind dünne Splitter davon so wenig durchsichtig, dass sie nur eine blass braune Färbung darbieten. Auf dem Bruch zeigen sie eine muschelige, matte grau- oder schmutzig (drab) braune Oberfläche mit wenigen gelblich weissen Adern, aber ohne den schönen Glasglanz, welchen die Cap-Aloe auf ihrem Bruch darbietet. Werden Bruchstücke mit Weingeist befeuchtet und dann sofort unter einem Mikroscop besonders im polarisirten Lichte beobachtet, so erblickt man zahlreiche Krystallchen, eingebettet in einer gelblichen amorphen Masse, die sich rasch auflöst. Hanbury, welcher diese Krystalle zuerst gesehen hatte und sie beim Behandeln der Natal-Aloe mit Weingeist in Gestalt eines weisslichen Absatzes bekam, glaubte schon darin einen von Aloin verschiedenen Körper bemerkt zu haben. Diese Krystalle sind nicht gut ausgebildet; die meisten derselben sind dünne kurze Prismen, zuweilen

büschelig gehäuft, wie in der Leberaloe; zuweilen sind sie vereinzelt tafelförmig und wahrscheinlich rectangulär.

Die Isolirung der Krystalle aus der Natal-Aloe erfolgt leicht, wenn man dieselbe zerreibt und mit einer gleichen Gewichtsmenge oder etwas weniger Weingeist bei einer +49° nicht übersteigenden Temperatur behandelt, worin sich der amorphe Theil leicht auflöst, mit Zurücklassung der Krystalle, wovon man dann nach dem Abfiltriren, Waschen mit kaltem Weingeist und Trocknen 16 bis 22 Procent bekommt. Die Krystalle sind nur blassgelb und schwierig zu reinigen, weil sie sich in Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, Chloroform und in Aether nicht erheblich lösen; etwas lösender wirkt dagegen ein Gemisch von 3 Theilen Weingeist und 1 Theil Aether, so wie auch Aceton, Methylalkohol, Amylalkohol, Essigsäure und Essigäther. Bei +15°,5 löst sich nämlich 1 Theil der Krystalle, welche Flückiger, wie schon oben erwähnt,

Nataloin nennt, erst in 70 Theilen gewöhnlichem Weingeist in 60 Theilen der genannten Aether-Alkoholmischung, 35 Theilen Essigäther, 1236 Theilen Aether und 230 Theilen absolutem Alkohol. Der Methyl-Alkohol ist daher, wie auch Histed in London gefunden hat, das beste Lösungsmittel.

In kleinen Krystallen sieht das Nataloin intensiver gelb aus, wie Schwefelblumen, während grössere Krystalle mehr orangefarbig aussehen. Das Nataloin schmeckt rein bitter ohne süsslichen oder scharfen Nachgeschmack. Von heissem Weingeist wird das Nataloin kaum mehr als von kaltem aufgelöst, und erhitzt man es damit auch nur schwach, so färbt es sich sogleich dunkler und in Roth übergehend, woraus offenbar sich eine Zersetzung bekundet, welche auch beim Verdunsten im luftleeren Raume nicht völlig vermieden werden kann. Die beste Methode zum Umkrystallisiren besteht darin, dass man das Nataloin mit 60 bis 70 Theilen Weingeist auf +36 bis +49° erhitzt und die dann entstehende Lösung so langsam freiwillig verdunsten lässt, dass darauf mehrere Wochen hingehen; auf diese Weise hat Flückiger gute, 1/3 bis 1/2 Millimeter lange Krystalle davon erzielt.

Diese Krystalle sind dann grössere und kleinere, schmälere oder breitere, ausserordentlich dünne, sehr zerbrechliche, zum Theil quadratische oder rectanguläre Blättchen mit verschieden abgestumpften Ecken, welche von denen in der Aloe verschieden sind, von denen Flückiger eine ganze Reihe im Holzschnitt vorstellt.

Das Nataloin gibt über Schwefelsäure oder beim Erhitzen bis zu +100° selbst nach mehreren Tagen kein Wasser ab, wodurch es sich wesentlich von dem bekannten Aloin unterscheidet, indem dieses schon über Schwefelsäure nach Smith 2,69 Procent Wasser verliert und beim mehrtägigen Verweilen auf einem Wasserbade sein krystallisches Ansehen völlig verliert, während sich das Nataloin selbst bei +284° F. weder im Ansehen noch im Gewicht verändert. Erst bei +320° F. beginnt eine Zersetzung desselben, wobei es sich graulich färbt und nach mehreren Stunden 3,8 Proc.

im Gewicht verliert. Bei +356 bis 374° F. schmilzt das Nataloin, indem es sich zersetzt und dunkel braunroth färbt.

Das Nataloin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit Orangefärbung, also zersetzt auf, und die Lösung wird schon durch wenig Wasser gefällt. Lässt man der Lösung in concentrirtrr Schwefelsäure die Dämpfe von rauchender Salpetersäure absorbiren, so färbt sie sich grün, rasch in Roth und Blau übergehend. Diese characteristische Färbung hat auch Histed beobachtet, als er ein wenig Salpeter in die Lösung mit Schwefelsäure warf. In der Lösung mit Schwefelsäure bringt ein wenig chlorsaures Kali oder salpetersaures Wismuthoxyd eine schöne grüne, aber rasch verschwindende Zone hervor. Kalibichromat erzeugt in der Lösung mit Schwefelsäure eine ähnliche, aber weniger reine Färbung, wie mit Strychnin. Die Natal-Aloe ist so reich an Nataloin, dass sie selbst alle diese Farben-Reactionen gibt, und kann man sie dadurch leicht von der *Cap-*, *Zanzibar-* und *Barbadoes-Aloe* unterscheiden. Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht erzeugt mit dem Nataloin bei +60 bis 70° eine rothe und nachher gelbe Lösung, worin Flückiger wohl Oxalsäure, aber weder Pikrinsalpetersäure noch Chrysaminsäure aufzufinden vermochte, während gewöhnliches Aloin mit Salpetersäure nach Stenhouse die Chrysaminsäure bildet.

Flückiger hat mit dem Nataloin 5 Elementar-Analysen ausgeführt, dabei folgende Resultate erhalten:

	1	2	3	4	5	Mittel
C . .	58,99	59,14	61,18	58,38	60,15	59,56
H . .	6,17	6,24	5,92	5,95	6,24	6,10

und er berechnet danach die Formel $C^{68}H^{76}O^{30}$, welche 59,47 Proc. C, 5,54 Proc. H und 34,99 Proc. O voraussetzt, womit das Mittel und die Analyse 5 ziemlich übereinstimmt.

Man sieht jedoch keinen Grund ein, warum man die Formel $C^{68}H^{76}O^{30}$ nicht auf die Hälfte $=C^{34}H^{38}O^{15}$ reduciren soll, denn nun stimmt sie völlig mit der überein, welche Stenhouse (Jahresb. für 1851 S. 33) für das gewöhnliche Aloin ermittelt hat, und ein wesentlicher Unterschied nur darin besteht, dass dieses letztere bei +100 ein Atom Wasser verliert und also $=C^{34}H^{36}O^{14}+HO$ ist, während Flückiger's Nataloin selbst über +100° kein Wasser abgibt, also nicht wasserhaltig ist. Zieht man nun von Stenhouse's Formel das Wasseratom ab und berechnet für $C^{34}H^{36}O^{14}$ die Procente, so erhält man 61,07 für C und 5,39 für H, welche auch gut zu Flückiger's 3 Analyse stimmen. In welchem genetischen Verhältniss das Nataloin zum Aloin steht, vermögen Flückiger's analytischen Resultate also noch nicht sicher zu entscheiden, wie solches Flückiger auch selbst anerkennt, indem er aus dem Nataloin durch Behandeln mit Brom, Jod, verdünnter Schwefelsäure, Zink und Kalilauge geeignete Substitutions- oder Verwandlungsproducte oder Verbindungen hervorzubringen suchte, um damit die Richtigkeit der von ihm dafür aufgestellten Formel zu controliren (wie z. B. Stenhouse die für das Aloin mit dem krystallisiren-

den Bromaloïn $= C^{34}H^{30}Br^3O^{14}$), wobei er aber seinen Zweck nicht erreichte, indem sich das Nataloin dabei ganz anders verhielt; das Brom wirkte z. B. wohl darauf ein, erzeugte aber kein krystallisirendes und scharf begrenztes Product. Kalilauge löste das Nataloin auf, aber in Folge einer Zerstörung desselben färbte sich die Lösung rasch dunkel.

Aus allen diesen Thatsachen folgert Flückiger, dass die Zusammensetzung des Nataloins noch nicht als völlig festgestellt angesehen werden könne, dass dieselbe der von Aloin wenigstens sehr nahe komme, wahrscheinlich auch völlig gleich sein könne, dass das Nataloin aber in den Eigenschaften ein vom gewöhnlichen Aloin bestimmt verschiedener Körper sey. — Was ferner die

Zanzibar-Aloe anbetrifft, so bekam Flückiger davon ebenfalls von Hanbury in London eine Portion, wo sie 1867 zu Markte gebracht worden war. Dieselbe hat eine blass röthlich braune Farbe und ist so krystallinisch, dass man sie wohl *rohes Aloin* nennen könnte. Hanbury hatte dabei die Ansicht ausgesprochen, dass sie von *Socotrina-Aloe* nicht verschieden, sondern nur dadurch abweichend zu seyn scheine, dass sie durch freiwilliges Trocknen des mehr krystallinischen Theils, welchen flüssige Aloe (Jahresb. für 1852 S. 29) in der Ruhe absetze, erzielt worden wäre, zumal die selten in Thierhäuten importirte Zanzibar-Aloe theils glänzend und durchscheinend und theils ausserordentlich krystallinisch sey.

Abgesehen von dem zweifelhaft bleibendem Ursprung, so sind die Krystalle verhältnissmässig so grosse Prismen, wie Flückiger sie niemals in der Natalaloe gesehen, noch daraus erhalten hat, und die matte und helle Leberfarbe, welche die letztere besitzt, ist sehr verschieden von der röthlichen Farbe, welche die Zanzibar-Aloe hat. Die Krystalle lassen sich nicht so leicht wie die aus der Natalaloe isoliren, weil sich ihre Löslichkeit sehr dem amorphen Theil nähert. Sie können aber daraus in derselben Art dargestellt werden, wie Stenhouse, Smith etc. das Aloin gewonnen haben. Histed hat eine gute Portion der Krystalle auf die Weise gewonnen und Flückiger mitgetheilt, dass er die Zanzibar-Aloe mit Alkohol von 0,960 specif. Gewicht erweichte, den Brei in Calico eingeschlagen scharf auspresste, den gelben krystallinischen Presskuchen in schwachem warmen Alkohol auflöste, daraus anschiessen liess und die Krystalle mit Alkohol umkrystallisirte.

Die Krystalle aus dieser Aloe sind nicht so glänzend, kleiner, nicht so gut ausgebildet, wie die von Nataloin, aber jedenfalls in der Form davon verschieden, und Flückiger bezeichnet sie als büschelig nadelförmige Prismen. Das beste Lösungsmittel dafür ist Methylalkohol, und konnte Flückiger damit 2 bis 3 Millimeter lange und fast 1 M.-M. breite Krystalle erzielen. Zur Lösung bedarf dieser Körper bei gewöhnlicher Temperatur 30 Theile Weingeist, 9 Theile Essigäther, 380 Theile Schwefeläther und 90

Theile Wasser zur Lösung, während er, wie gesagt, von Methylalkohol sehr reichlich aufgelöst wird und die bedeutend grössere Löslichkeit in allen genannten Flüssigkeiten unterscheidet ihn wesentlich von dem Nataloin.

Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe aufgelöst, aber auf Zusatz von Oxydationsmitteln, wie z. B. Salpetersäure, erfolgt keine Veränderung der Farbe, wie solches bei dem Nataloin der Fall ist. Er schmeckt anfangs deutlich süsslich, was bei dem Nataloin nicht der Fall ist. Der Körper ist ferner wasserhaltig, er verliert daher über concentrirter Schwefelsäure im Laufe einiger Tage schon 11,7 bis 12,4 und bei +100° im Laufe von 10 Tagen 14,5, aber beim mehrstündigen Erhitzen bis zu +160° nur 13, Procent im Gewicht. Hierdurch unterscheidet sich dieser Körper gar sehr von dem gewöhnlichen Aloin, welches bei +100° nur 2,69 Proc. Wasser nach Stenhouse abgibt.

Für die Elementar-Analyse wandte Flückiger den Körper aus der Zanzibar-Aloe an, nachdem er ihn über Schwefelsäure 3 Tage lang hatte trocknen gelassen und worauf er ihn als *wasserfrei* betrachtete, und er bekam dann Resultate, welche völlig der Formel $C^{68}H^{76}O^{30}$, halbirt $=C^{34}H^{38}O^{15}$ entsprechen, mithin derselben Formel, welche Stenhouse für sein *wasserhaltiges* krystallisirtes Aloin erhielt. Bei dem Trocknen auf einem Wasserbade bei +100° erhielt Flückiger, wie vorhin angeführt, einen um etwa 3 Procent grösseren Verlust (über Schwefelsäure nämlich nur 11,7 bis 12,4 und bei +100 dagegen = 14,5), aber er ist der Meinung, dass der um etwa 3 Proc. grössere Verlust von einer partiellen Zersetzung des Körpers herrühre, und dass man nur den über Schwefelsäure stattfindenden Verlust als wirklich darin vorhandenes Wasser ansehen dürfe. Für den lufttrocknen Körper berechnet er daher die Formel $C^{34}H^{38}O^{15}+5HO$, welche einen Wassergehalt von 11,59 Procent voraussetzt, der mit dem gefundenen 11,7—12,4 gut übereinstimmt.

Auch mit diesem Körper wollte Flückiger die Darstellung von Verbindungen oder Verwandlungsproducten, welche zur Controlirung der aufgestellten Formel geeignet gewesen wären, nicht gelingen, aber er glaubt durch die vorstehenden Verhältnisse hinreichend nachgewiesen zu haben, dass derselbe sowohl von dem Nataloin als auch von dem gewöhnlichen Aloin bestimmt verschieden sey. Er hält es jedoch für zweckmässig, demselben erst dann einen Namen zu geben, wenn es zukünftige weitere Untersuchungen wünschenswerth machen würden. Wollte man übrigens so, wie Flückiger einmal mit „Nepalin" angefangen und hier mit „Nataloin" fortgefahren hat, neuen Körpern nach den Ländern, worin sie natürlich von den Stammpflanzen erzeugt werden, gewählte Namen geben, so würde der vorliegende Körper

Zanzaloin genannt werden müssen, um sich wenigstens in literis darüber einfach verständigen zu können.

Colchiaceae. Colchiaceen.

Colchicum. Den sogenannten *Hermodatteln* hat Cooke (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 783) einmal wieder seine Aufmerksamkeit gewidmet, wodurch gerade die im Jahresberichte für 1856 mitgetheilten Angaben von Planchon über die noch im Handel und Apotheken vorkommende Drogue in Frage gestellt erscheinen. Cooke war nämlich in den Besitz der beiden Sorten von Hermodatteln gekommen, welche Royle indischen Bazaren entnommen und Pereira mitgetheilt hatte, und die dann von diesem in seinen „Elements of Materia medica and Therapeutics. 3. Ed. II. p. 1057" beschrieben worden sind, unter den Namen *geschmacklose Hermodatteln* (Sorinjan sheeran) und *bittere Hermodatteln* (Sorinjan tulikh). Cooke fand Pereira's Beschreibung derselben ganz correct, und er hat derselben nur noch die der Stärkekörnchen hinzugefügt, auf deren Beschaffenheit gerade seine Ansichten über den Ursprung derselben beruhen, wie ich sie der jetzt folgenden Beschreibung nachher anschliessen werde.

Die *geschmacklosen Hermodatteln* sind im Allgemeinen den Knollen von Colchicum autumnale ähnlich, breit gedrückt-herzförmig, auf der einen Seite concav und auf der anderen Seite convex, 3/4 bis 1 1/2 Zoll lang, 1 bis 1 1/2 Zoll breit und etwa 1/2 Zoll dick, und am untern Ende mit einer flachen Stelle versehen, welche durch Abschneiden der Wurzelfasern entstanden ist. Sie sind ferner von ihrer äusseren Hülle befreit, aussen bräunlich, innen weiss, leicht zerbrechlich, mehlig, matt, geruch- und geschmacklos, häufig auch wurmstichig (diese Beschreibung entspricht völlig den Hermodatteln, wie sie Ref. überall in Apotheken und Droguerien häufig als Raritäten zu sehen Gelegenheit hatte). Die Stärkekörnchen fand Cooke denen in dem Knollen von Colchicum autumnale höchst ähnlich und damit selbst ganz identisch, also klein und zu 2, 3, selten zu 4 mit einander verwachsen zu elliptischen, dreieckigen oder 4eckigen Gestalten.

Cooke fand ferner dieser Sorte zuweilen auch die sehr ähnlich geformten Früchte von der *Trapa bispinosa* (Singhara-Nuss) beigemengt, welche eine Stärke einschliessen, die einfache Körner mit einem starken 3 und 4strahligen Riss im Innern bildet. (Nach Planchon hat Finkh die Früchte von Trapa natans für die Hermodatteln erklärt.)

Die *bitteren Hermodatteln* sind nach Pereira von den vorhergehenden durch ihren bitteren Geschmack, durch ihre geringere Grösse und durch ihre äussere Beschaffenheit verschieden. Sie haben eine ei-herzförmige Gestalt, sind 1 Zoll lang, 3/4 Zoll breit und 1/4 Zoll dick, auf der einen Seite concav und auf der anderen Seite convex, aussen streifig und netzartig gezeichnet, meist dunkel bis fast schwarz gefärbt, hornartig und durchscheinend, oder auch mehlig, undurchsichtig, weiss. Die Wurzelansätze finden sich ziemlich in der Mitte der flachen Seite. Die Stärke-

körnchen darin sind nach Cooke einfach, elliptisch oder eiförmig, ohne deutliche Centralhöhle und Risse.

Auf diese Differenzen, insbesondere auf die der Stärkekörnchen gründet Cooke seine Ansicht über den Ursprung dahin, dass die *geschmacklosen* Hermodatteln ohne Zweifel von einer Colchicum-Art gewonnen würden, welche immerhin das *Colchicum variegatum* seyn könne, dass aber die *bitteren* Hermodatteln jedenfalls von einer anderen Pflanze herrührten, welche wahrscheinlich nicht der Gattung Colchicum angehöre.

Planchon hielt es für wahrscheinlich, dass beide Sorten von Colchicum variegatum herrühren, deren frische Knollen er sehr widrig und scharf schmeckend fand, und dass die geschmacklosen Knollen des Handels durch ihr Alter den Bestandtheil eingebüsst hätten, welcher den Geschmack begründe. Inzwischen spricht entschieden dagegen nicht allein ihre ungleiche Beschaffenheit, sondern insbesondere auch die verschiedene Form der darin enthaltenen Stärke.

Veratreae. Veratreen.

Sabadilla officinalis. Diese Veratree kommt, wie Ernst in Caraccas (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 513) nachweist, nicht blos, wie bisher angegeben, in Mexico, sondern auch auf Caraccas und in Venezuela vor, und sammelt man davon so viel Sabadillfrüchte oder Samen, dass von dort alljährlich 3000 bis 3500 Centner (Quintals) grösstentheils nach Hamburg exportirt werden. Die Pflanze findet sich schon häufig an den Seiten der Landstrassen, aber der grösste Theil der Drogue wird aus den südlichen Gebirgsgegenden von Caraccas angebracht, wo die Pflanze natürlich in einer Seehöhe von 3500 bis 4000 Fuss wächst.

Ernst glaubte anfangs, dass die Pflanze auf Caraccas von der in Mexico botanisch verschieden sey und nannte sie

Asagraea (Sabadilla) *caracasana*, konnte aber keine specifische Differenzen daran auffinden, in Folge dessen er sie für eine Spielart davon erklärt, worin ihm Bentham beistimmt, und Hanbury fügt hinzu, dass die Herkunft des Sabadillsamens aus Venezuela längst bekannt sey, und darauf auch schon Flückiger aufmerksam gemacht habe.

Unter Mitwirkung von Dragendorff hat Weigelin (Untersuchungen über die Alkaloide des Sabadillsamens. Dorpat 1871) nun entschieden nachgewiesen, dass derselbe wirklich 3 organische Basen enthält, welche er *Sabadillin*, *Sabatrin* und *Veratrin* nennt und genauer wie bisher feststellt. Ausserdem hat er von dem Veratrin eine in Wasser lösliche Modification entdeckt.

In geschichtlicher Beziehung genügt bemerkt zu werden, dass wir 1) bereits seit dem Jahre 1818 durch Meissner und Pelletier & Caventou wissen, dass die Pflanzen aus der Familie der Veratreen durch das *Veratrin* wesentlich chemisch characterisirt sind, neben welcher Base aber später 1833 von Couerbe in der

Gattung Sabadilla ein nachher erst von Hübschmann sicher gestelltes *Sabadillin* und in der Gattung Veratrum 1838 von Simon ein *Jervin* (Barytin) aufgefunden wurde; 2) dass Couerbe in den Sabadillsamen ausser dem Veratrin und Sabadillin noch ein *Pseudveratrin* (Veratrine, von Liebig *Helonin* genannt) und ein *Resinigomme* als 2 bisher problematisch verbliebene Körper aufgestellt hat, und 3) dass erst Merck (Jahresb. für 1854 S. 115) das Veratrin völlig rein und krystallisirt darstellte.

Weigelin hat nun gezeigt, dass die vorhin genannten 3 Basen sowohl aus dem Sabadillsamen erhalten werden, als auch in dem käuflichen officinellen Veratrin und Sabadillin mehr oder weniger mit einander gemengt und darin ausserdem auch noch, wie bekannt, ganz fremde Beimischungen vorkommen können. Zuerst bearbeitete er 7 Pfd enthülsete Sabadillsamen auf folgende Weise:

I. Der Same wurde zerstossen, 2 Mal nach einander mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, beide Abkochungen vermischt, geklärt, durch Ausschütteln mit Chandorin von Fett befreit, angemessen verdunstet, mit dem 3fachen-Volum eines 80procentigen Alkohols vermischt, die dadurch ausgeschiedenen schleimigen Substanzen abfiltrirt, von dem Filtrat der Alkohol abdestillirt, die rückständige Flüssigkeit filtrirt und mit Ammoniak gefällt, was aber in der *Kälte* nicht völlig gelang, indem wohl ein voluminöser Niederschlag entstand, der sich aber beim Auswaschen mehr oder weniger wieder auflöste, und indem auch nicht Alles ausgefällt wurde, daher das Filtrat von dem Niederschlage mehrere Male nacheinander mit Ammoniak einen neuen Niederschlag gab; in der Siedhitze bewirkte dagegen das Ammoniak einen schmutzig gelben körnigen Niederschlag, welcher abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen werden konnte, ohne dass das Filtrat (A) noch das Waschwasser mit Ammoniak wieder getrübt wurde. Durch mehrmaliges Auflösen in schwefelsäurehaltigem Wasser und heisses Fällen, so wie auch durch Behandeln der Lösung in schwefelsäurehaltigem Wasser mit Thierkohle, Filtriren und nochmaliges heisses Fällen mit Ammoniak wurde der Niederschlag nur hellgelb ins Röthliche sich ziehend, mithin noch immer nicht frei von Couerbe's Pseudveratrin (Veratrine) erhalten. Weigelin behandelte ihn nun mit Aether, der ein röthlich gelbes Harz auszog und beim Verdunsten zurückliess. Farblos wurde der Körper aber erst erhalten, als er ihn nach Pelletier's Verfahren wiederholt in Alkohol aufgelöst und durch Wasser wieder ausgefällt hatte. Dieser Körper ist, wie erst aus späteren Angaben in der Dissertation hervorgeht, das *Veratrin*, bei dessen Darstellung wesentlich zu beachten ist, dass es durch Ammoniak in der Kälte nicht völlig gefällt wird und dass das, was sich in der Kälte ausscheidet, wegen seiner neuen Beschaffenheit beim Auswaschen partiell wieder gelöst wird, dass man es also heiss mit Ammoniak fällen muss, wenn man keinen Verlust erleiden will. Weigelin hat diesen Verlust auch quantitativ bestimmt: von 0,3499 Grammen Veratrin in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst blieben beim

kalten Fällen mit Ammoniak 0,0855 Grammen, und beim heissen Fällen nur 0,0043 Grammen in Lösung; ein kleiner Verlust bleibt also auch beim heissen Fällen, aber nachdem man es heiss gefällt und dadurch compacter erhalten hat, kann es ohne erheblichen Verlust mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Bei dem kalten Fällen wird es in der in Wasser löslichen Modification erhalten, welche weiter unten bestimmter characterisirt werden soll.

Das vorhin mit A bezeichnete Filtrat von dem Veratrin gab an damit geschüttelten Amyl-Alkohol einen Körper ab, der beim Verdunsten desselben als eine schwarze Masse zurückblieb, die durch Auflösen in schwachem Alkohol, Behandeln der Lösung mit Thierkohle, Filtriren und Abdestilliren des Alkohols eine klare schwarzbraune Lösung zurückliess, welche erhitzt und mit Ammoniak versetzt ausser wenigen weisslichen Flocken von Veratrin einen sich zusammenballenden harzigen Klumpen ausschied, woraus nach dem Auswaschen durch Aether eine hellröthliche Substanz ausgezogen und beim Verdunsten des Aethers als Rückstand erhalten wurde, der das *Sabatrin* betrifft. Der von Aether ungelöste Theil wurde mit Wasser wiederholt ausgekocht, wodurch sich eine gelbe Lösung bildete, welche beim Verdunsten einen hellbraunen und stellenweise röthlichen harzigen Rückstand lieferte, welcher unreines *Sabadillin* war, woraus Wasser des Resinigomme von Couerbe auszog.

II. Hierauf ging Weigelin zu den von Marquart in Bonn bezogenen Proben von Sabadillin und Veratrin über, um darin dieselben Körper aufzusuchen, und welche er daraus auch von völlig gleicher Beschaffenheit bekam.

Das *Sabadillin* war ein grauweisses lockeres amorphes Pulver. Aus 20 Grammen desselben nahm Aether 8,133 Grammen eines Körpers auf, der beim Verdunsten des Aethers als eine schaumig amorphe gelblichweisse Masse zurückblieb, und zerrieben ein weisses Pulver lieferte. Der von Aether ungelöst gelassene Rückstand gab mit 150 Theilen heissem Wasser eine gelbrothe alkalisch reagirende Lösung, woraus sich beim längeren Stehen nur sehr wenig eines krystallinischen Pulvers absetzte, und welche beim Verdunsten eine braune amorphe Substanz zurückliess, die nun ein noch etwas unreines *Sabadillin* betreffen musste. Aus Wasser vermochte Weigelin keine guten Krystalle davon hervorzubringen, und mit Alkohol glückte dies ebenfalls nicht, dagegen sehr gut mit Benzin, indem er damit eine wässrige Lösung des rohen Sabadillins ausschüttelte und das Benzin dann freiwillig verdunsten liess, indem es dann in fast 1 Zoll grossen, schön ausgebildeten und farblosen langen Nadeln zurückblieb. Mit dem Benzin kann das rohe Sabadillin auch direct aufgelöst und, wiewohl nicht so schön, krystallisirt werden.

Der aus dem käuflichen Sabadillin mit Aether ausgezogene und beim Verdunsten desselben zurückbleibende Theil konnte schon deswegen kein Veratrin seyn, weil das Pulver davon nicht zum Niesen reizte. Dieser Theil nun betrifft das neu aufgestellte *Saba-*

trin, welches aus allen seinen Lösungen durchaus nicht krystallisirt erhalten werden konnte, sondern daraus beim Verdunsten stets als eine mehr oder weniger braun gefärbte harzige Masse zurückblieb.

Von dem *käuflichen Veratrin* bekam Weigelin mit Aether einen Rückstand, der unreines Sabadillin war, aber nicht Couerbe's Pseudoveratrin (Helonin). Was der Aether dann nicht löste, musste nach vorstehenden Erörterungen Veratrin mit mehr oder weniger Sabatrin seyn, und folgert Weigelin überhaupt aus denselben, dass das nach Pharmacopoeen für eine medicinische Anwendung bereitete Veratrin stets mehr oder weniger Sabatrin und Sabadillin enthalten müsse (nach vorstehenden Angaben würde es aber davon zu reinigen seyn, wenn man es in verdünnter Schwefelsäure löst und heiss durch Ammoniak fällt, wodurch Sabatrin und Sabadillin nicht mit niedergeschlagen werden, oder wenn man es in Aether löst, das ungelöste Sabadillin abfiltrirt, den Aether verdunstet und aus dem zurückbleibenden Veratrin durch Kochen mit Wasser das Sabatrin auszieht).

III. *Isomerische Modificationen vom Veratrin.* In Folge der im Vorhergehenden bereits angegebenen Beobachtung, dass das Veratrin aus seiner Lösung in Säuren durch Ammoniak in der Kälte nur theilweise gefällt werde, der gefällte Theil beim Waschen mit Wasser selbst wieder verschwinde, dass aber in der Hitze eine völlige Ausscheidung und Unlöslichkeit derselben in Wasser erfolge, kam Weigelin auf die Vermuthung, dass das Veratrin in zwei Modificationen, einer *löslichen* und einer *unlöslichen*, auftreten könne, und hat er sich dann auch von der Richtigkeit dieser Annahme überzeugt, als er nach Merck's Angabe aus dem käuflichen Veratrin dasselbe in Krystallen darzustellen versuchte und diese auch bekam. Inzwischen schien es ihm ganz unwahrscheinlich, dass das käufliche Veratrin in Folge seiner Darstellung nur so wenig reines und krystallisirbares Veratrin, wie Merck daraus erhalten zu haben angibt, und wie auch er daraus bekam, enthalte, und dass der grösste Theil davon nach Merck ein anhängendes Harz seyn sollte, weil wenn die Samen auch ein Harz enthielten, dasselbe doch nicht in der Menge mit in den säurehaltigen wässrigen Auszug übergehen könne. Weigelin behandelte daher den aus dem käuflichen Veratrin mit Aether ausgezogenen und durch Verdunsten desselben erhaltenen Theil ganz so, wie Merck angegeben, bekam dann auch eine verhältnissmässig geringe Menge von krystallisirtem Veratrin, daneben aber auch eine grosse Menge einer braunen amorphen, anscheinend harzigen Masse, welche sich von den Krystallen nicht bloss durch Alkohol, sondern auch durch kaltes Wasser leicht wegnehmen liess, aus welchem Grunde sie also kein Harz seyn konnte. Weigelin versetzte ferner eine Lösung von reinem schwefelsauren Veratrin kalt mit Ammoniak, brachte den Niederschlag auf ein Filter, wusch das schwefelsaure Ammoniak aus, setzte darauf das Waschen fort, bis der Niederschlag auf dem Filter verschwunden (also als Lö-

sung von reinem Veratrin in reinem Wasser durchgegangen) war, und liess das Filtrat bei sehr gelinder Wärme verdunsten; dabei blieb reines Veratrin in Gestalt einer harzigen Masse zurück, welche sich in kaltem Wasser völlig auflöste. Wird nun aber eine solche Lösung erhitzt, so scheidet sie das Veratrin in seiner unlöslichen Modification wieder ab. Was Merck also als Harz angesehen hat, ist mithin im Wesentlichen diese in Wasser lösliche amorphe Modification von Veratrin gewesen, abgesehen natürlich davon, dass das käufliche Veratrin, wie schon angeführt, nothwendig daneben auch Sabadillin und Sabatrin enthalten muss, wenn es nach gewöhnlichen Vorschriften dargestellt worden ist.

Als Weigelin eine Lösung vom käuflichen Veratrin in Benzin langsam freiwillig verdunsten liess, bildeten sich stellenweise mikroscopische Krystalle; ob diese nun Veratrin oder eine der beiden anderen Basen betrafen, wurde nicht untersucht, aber auf keine andere Weise, als die von Merck, vermochte Weigelin das Veratrin zu krystallisiren.

IV. Abgesehen von den im Vorhergehenden für die 3 Basen (Veratrin, Sabatrin und Sabadillin) angeführten Attributen hat Weigelin diesen auch noch folgende Eigenschaften derselben angeschlossen:

Das *Veratrin* fand Weigelin nach der Formel $C^{104}H^{172}N^{2}O^{30}$ zusammengesetzt, welche also von der von Merck sehr abweicht. Während Couerbe angibt, schwefelsaures und salzsaures Veratrin in langen Nadeln krystallisirt erhalten zu haben, konnte Weigelin mit Schwefelsäure und Salzsäure nur amorphe gummiartige Massen hervorbringen. In einer Lösung des völlig neutralen salzsauren Veratrins in 150 Theilen Wasser bekam Weigelin folgende Reactionen:

Durch *Ammoniakliquor* entsteht ein weisser im Ueberschuss unlöslicher Niederschlag (hier ist aber doch wohl die unlösliche Modification zu verstehen).

Durch *Kalilauge* erzeugt sich ein weisser in Ueberschuss löslicher Niederschlag, der sich dann beim Erhitzen wieder abscheidet.

Durch *kohlensaures Kali* und *kohlensaures Ammoniak* werden weisse permanente Niederschläge gebildet.

Durch *zweifach-kohlensaures Kali* und *Natron* wird keine Fällung hervorgebracht, die aber erfolgt, wenn man die Flüssigkeit damit erhitzt und, Oppermann's Angaben entgegen, wird diese Fällung nicht durch Weinsäure verhindert. Im grossen Ueberschuss sind aber beide Fällungen wieder löslich.

Durch *Phosphorwolframsäure* und *Kaliumcadmiumjodid* erzeugen sich starke Niederschläge.

Durch *Kalibichromat* gibt die Lösung einen gelben Niederschlag.

Durch *Schwefelcyankalium* und *Kaliumeisencyanid* entstehen weisse flockige Niederschläge, wovon sich der letztere beim Erhitzen auflöst und beim Erkalten wiederkehrt.

Durch *phosphorsaures Natron* wird ein weisser flockig-gelatinöser Niederschlag hervorgebracht.

Durch *Palladiumchlorür* entsteht ein schmutzig gelber flockig gelatinöser Niederschlag.

Durch *Pikrinsalpetersäure* erzeugt sich ein gelber Niederschlag.

Durch *Kalium-Iridiumchlorid* wird nur ein schwacher Niederschlag gebildet.

Durch *Quecksilberchlorid* entsteht ein weisser Niederschlag.

Durch *Jodkalium* bildet sich ein weisser im Ueberschuss löslicher Niederschlag.

Durch *Platinchlorid* entsteht ein schwacher gelber Niederschlag.

Durch *Chlorwasser* wird die Lösung gelblich und auf Zusatz von Ammoniak rein goldgelb gefärbt, aber nicht gefällt.

Reactionen, welche dieses Veratrin sonst noch zeigt, in gleicher Art aber auch den folgenden Sabatrin und Sabadillin zukommen, sind: a) Concentrirte *Schwefelsäure* löst sie alle 3 mit gelber, rasch in Blutroth und darauf in Carmoisinroth übergehender Farbe; b) durch rauchende *Salzsäure* werden alle 3 beim Kochen in eine tief violette, nachher intensiv roth werdende Lösung verwandelt; c) die Lösung aller 3 wird durch das *Fröhde*'sche Reagens (Lösung von molybdänsaurem Natron in Schwefelsäure — Jahresb. für 1866 S. 261) tief blutroth gefärbt, und d) wird die neutrale und verdünnte Lösung von allen 3 in Salzsäure durch *Kalium-Quecksilberjodid*, *Goldchlorid*, *Phosphormolybdänsäure*, *Kaliumwismuthjodid*, *Jodtinctur* und *Gerbsäure* gefällt, dagegen durch *neutrales chromsaures Kali*, *Kaliumeisencyanür*, *Eisenchlorid* und *Bromwasser* nicht sichtbar verändert.

Das *Sabatrin* kommt in Rücksicht auf seine Verhältnisse zwischen Veratrin und Sabadillin zu stehen. Weigelin fand es nach der Formel $C^{102}H^{172}N^{2}O^{34}$ zusammengesetzt, mithin durch $-C^{2}$ und $+O^{4}$ von Veratrin verschieden. Es konnte nicht krystallisirt, sondern nur als eine mehr oder weniger braungefärbte harzähnliche Masse erhalten werden, welche sowohl in 40 Theilen Wasser, als auch in Aether löslich ist. Durch die Löslichkeit in Wasser ist es vom Veratrin und durch die in Aether von Sabadillin verschieden. Es löst sich ferner in Benzin, Petroleumäther, Amyl-Alkohol und Chloroform auf. Es neutralisirt die Säuren, bildet aber mit Schwefelsäure ($=C^{102}H^{172}N^{2}O^{34}+2\dot{H}\bar{S}$) und mit Salzsäure ($=C^{102}H^{172}N^{2}O^{34}+2HCl$) nur amorphe gummiartige Salze. Eine Lösung des salzsauren Sabatrins in 150 Theilen Wasser gibt folgende Reactionen:

Mit *Ammoniak* keine Fällung, selbst nicht beim Erhitzen bis zum Sieden.

Mit *Kalilauge* ebenfalls keine Fällung, aber beim Erhitzen eine milchige, im Ueberschuss lösliche Trübung.

Mit *kohlensaurem Kali* erst beim Kochen eine im Ueberschuss verschwindende Trübung.

Mit *kohlensaurem Ammoniak* auch beim Erhitzen bis zum Sieden keine Veränderung.

Mit *Phosphorwolframsäure* entsteht nur ein schwacher Niederschlag, und

Mit *Kalium-Cadmiumjodid* erzeugt sich auch nur eine schwache Trübung.

Mit *Chlorwasser* wird auch auf Zusatz von Ammoniak keine Veränderung der Farbe bewirkt.

Durch zweifach chromsaures Kali, Schwefelcyankalium, Kaliumeisencyanid, phosphorsaures Natron, Palladiumchlorür, Pikrinsalpetersäure, Kalium-Iridiumchlorid, Quecksilberchlorid, Jodkalium und Platinchlorid wird die Lösung dagegen nicht verändert. — Andere, mit denen von Veratrin übereinstimmende Reactionen sind schon vorhin beim Veratrin angegeben worden.

Das *Sabadillin* ist, wie schon oben angeführt, krystallisirbar und zufolge der neuen Analysen von Weigelin nach der Formel $C^{82}H^{132}N^{2}O^{26}$ zusammengesetzt, während Couerbe seine analytischen Resultate zu der Formel $C^{20}H^{26}NO^{5}$ berechnet, die also sehr abweicht. Es ist mehr oder weniger in Wasser, Benzin, Petroleumäther, Amyl-Alkohol und Chloroform auflöslich, sättigt Säuren, bildet aber mit Schwefelsäure ($=C^{82}H^{132}N^{2}O^{26}+2\dot{H}\bar{S}$) und mit Salzsäure ($=C^{82}H^{132}N^{2}O^{26}+2H\bar{Cl}$) nicht krystallisirende, sondern nur amorphe gummiartige Salze. Eine Lösung des neutralen salzsauren Salzes in 150 Theilen Wasser gibt folgende Reactionen:

Durch *Ammoniak*, *Kalilauge*, *kohlensaures Kali* und *kohlensaures Ammoniak* wird sie nicht gefällt, selbst nicht beim Erhitzen bis zum Sieden.

Durch *Phosphorwolframsäure* erzeugt sie nur einen schwachen Niederschlag, und

Durch *Kalium-Cadmiumjodid* ebenfalls auch nur eine schwache Trübung.

Durch zweifach chromsaures Kali, Schwefelcyankalium, Kaliumeisencyanid, phosphorsaures Natron, Palladiumchlorür, Pikrinsalpetersäure, Kalium-Iridiumchlorid, Quecksilberchlorid, Jodkalium und Platinchlorid wird die Lösung dagegen nicht verändert. — Andere, mit denen von Veratrin und Sabatrin übereinstimmende Reactionen sind schon vorhin beim Veratrin aufgeführt worden.

Orchideae. Orchideen.

Vanilla planifolia. Der der Vanille eigenthümliche Bestandtheil ist von Carles (Journ. de Pharm. et de Chem. 4 Ser. XII, 254) aufs Neue chemisch studirt worden, um über die Natur desselben weiteren Aufschluss zu erhalten. Bekanntlich ist derselbe früher als Benzoesäure oder Zimmetsäure oder als Cumarin (Jahresb. für 1868 S. 17) betrachtet, darauf von Gobley und Vee (Jahresb. für 1859 S. 14) für einen eigenthümlichen neutralen Körper erklärt und

Vanillin genannt worden, während endlich Stokkebye (Jahresb. für 1864 S. 26) ihm den Character einer Säure zu vindiciren suchte und dieselbe

Vanillesäure nannte, und dafür glaubt nun auch Carles sich entscheiden zu müssen. Derselbe hat diesen Körper nicht durch Lösungsmittel aus der Vanille ausgezogen, sondern von der Oberfläche der Früchte, die sich bekanntlich unter gewissen Umständen oft von selbst damit krystallinisch bedecken, mechanisch abgenommen und dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein dargestellt.

Im reinen Zustande bildete dieser Körper farblose, durchsichtige und beim langsamen Anschiessen bis über 2 Centimeter lang werdende Prismen, welche in der Kälte wenig, aber beim Erwärmen stärker riechen und piquant schmecken. Sie schmelzen zwischen +81 und 82° und sind dann, im Ansehen der Benzoesäure ähnlich, unverändert sublimirbar; versucht man sie aber aus einer Retorte zu destilliren, so gehen sie schwierig und erst bei +280° sich zersetzend und verharzend über. Sie lösen sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen auf, dagegen schwer in Wasser, bei +100° jedoch so viel mehr, um damit gut krystallisirt werden zu können.

Die Krystalle reagiren sehr sauer, treiben aus Bicarbonaten der Alkalien langsam Kohlensäure aus und sättigen alkalische Basen vollständig.

Concentrirte reine *Schwefelsäure* färbt die Krystalle in der Kälte *gelb*, aber dem Brucin ähnlich *roth*, wenn die Schwefelsäure auch nur Spuren von Salpetersäure enthält. *Salpetersäure* (verdünnte) erzeugt mit den Krystallen ein Substitutionsproduct, während concentrirte Salpetersäure sehr heftig darauf einwirkt und Oxalsäure bildet. Durch *Chlor* und *Brom* werden die Krystalle rasch bräunlich gefärbt.

Die Krystalle lösen sich ferner in alkalischen Laugen und werden durch Säuren daraus wieder abgeschieden. Eine Lösung von Kali in Alkohol scheint sie nicht zu verändern.

Die Krystalle werden durch *Eisenchlorid* blau gefärbt und reduciren salpetersaures Silberoxyd in der Wärme.

Bei der Elementar-Analyse wurden Zahlen erhalten, welche mit der von Carles danach berechneten Zusammensetzungsformel $C^{16}H^{16}O^{6} = \dot{H} + C^{16}H^{14}O^{5}$ sehr gut übereinstimmen, die mithin von der von Stokkebye sehr abweicht. — Von Salzen hat Carles die folgenden dargestellt:

Vanillesaures Bleioxyd $= PbO + C^{16}H^{14}O^{5}$ scheidet sich ab, wenn man eine Lösung der Vanillesäure in warmem Wasser mit einer Lösung von Bleizucker versetzt, in Gestalt eines weissen Niederschlags, der aus einer Lösung in heissem Wasser beim Erkalten in strahlig gruppirten Krystallen wieder anschiesst. Durch Kochen dieses neutralen Salzes mit Wasser verwandelt es sich in ein leicht lösliches saures und in ein wenig lösliches basisches Salz.

Vanillesaure Talkerde $= MgO + C^{16}H^{14}O^{5}$ wird gebildet, wenn man eine warme Lösung der Vanillesäure in Barytwasser durch schwefelsaure Talkerde zersetzt und den schwefelsauren Baryt abfiltrirt, oder wenn man eine warme Lösung der Vanillesäure mit reiner oder kohlensaurer Magnesia sättigt und den Ueberschuss

davon abfiltrirt; sie scheidet sich dann beim Erkalten in farblosen und geruchlosen Krystallen ab, die sich wenig in kaltem Wasser, und gar nicht in Alkohol und Aether lösen.

Vanillesaures Zinkoxyd erzeugt sich beim Sättigen einer heissen Lösung der Vanillesäure in Wasser mit kohlensaurem Zinkoxyd und scheidet sich dann beim Erkalten als ein weisser krystallinischer Niederschlag ab, der sich nur wenig in heissem Wasser löst und daraus beim Erkalten wieder anschiesst.

Diese 3 Salze konnten ziemlich leicht erhalten werden, weil sie sich an der Luft fast gar nicht verändern. Dagegen waren die Salze mit Ammoniak, Kali, Natron, Baryt und Kalk aus dem Grunde nicht fest darstellbar, weil sie sich an der Luft sehr rasch braun färben und selbst beim Verdunsten im luftleeren Raume als schwärzliche Massen zurückbleiben. (Die Luft scheint somit die Veränderung nicht allein zu begründen, sondern dieselbe wohl wesentlich durch den zersetzenden Einfluss der Basen auf die Vanillesäure bedingt zu seyn?).

Die Lösungsverhältnisse dieses Körpers sind specieller von Stokkebye ermittelt worden, während Carles den Character desselben als eine Säure klarer dargelegt hat, so dass man kaum noch Zweifel darüber hegen könnte. Als Säure betrachtet würde sie am nächsten der Melilotsäure (Jahresb. für 1867 S. 13) sich anschliessen, zumal sie von dieser nur um C^2H^4 mehr verschieden ist, wenn sich Carles' Resultate bei einer neuen gründlichen Analyse bestätigen sollten.

Ueber die Vanille hat ferner Woldemar v. Leutner eine Monographie bearbeitet und dieselbe als eine Magister-Dissertation verwandt. Diese Arbeit ist auch in der „Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland X, 641—653" abzudrucken angefangen worden, aber beim Druck dieses Bogens meines Berichts war mir die Fortsetzung genannter Zeitschrift noch nicht zugekommen, und dürfte mir die Abhandlung in ihrer Vollendung vielleicht Gelegenheit geben, etwaige Neuigkeiten daraus im nächsten Jahresberichte mitzutheilen.

Scitamineae. Scitamineen.

Curcuma longa. In der *Gilbwurzel* hat Cooke (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 415) angeblich eine organische Base gefunden, welche darin neben dem „Curcumin" genannten Farbstoff vorkommen soll, und für die sich daher, wenn sie sich bestätigen würde, nur schwer ein, uns ihren Ursprung leicht ausweisender Name finden lässt, wenn man sie nicht nach dem Englischen „Turmeric Root" für Radix Curcumae

Turmericin nennen will. Cooke hat ihr keinen Namen gegeben und auch nur erst wenig darüber mitgetheilt, namentlich nicht die Bereitungsweise.

Aus einer Lösung in Schwefelsäure oder Salpetersäure soll sie durch Ammoniakliquor gefällt werden in Gestalt eines feinkörnigen und halbkrystallinischen Niederschlags.

Das *salzsaure Salz* soll in farblosen, langen und schief abgestumpften Prismen anschiessen, welche leicht opaque werden.

Das *schwefelsaure Salz* soll in farblosen, langen und sternförmig gruppirten Prismen krystallisiren, welche in warmer Luft ebenfalls allmälig trübe werden.

Das *salpetersaure Salz* soll in kurzen Prismen auftreten, welche eine Neigung haben, zu 2 sich zu vereinen, im Ansehen ähnlich wie die beiden Fächer der Antheren mancher Gräser.

Neben dieser Base glaubt Cooke noch einem zweiten Körper auf die Spur gekommen zu seyn, welcher in mancher Beziehung dem ähnlich seyn soll, welcher in der *Columbowurzel* vorkommt (ob Columbin? ob Berberin?). — In der kurzen Mittheilung spricht Cooke auch von einem von ihm aus den Blüthen von Cheiranthus Cheiri dargestellten

Cheiranthin, welches krystallisirbar seyn soll, aber ohne etwas weiteres darüber anzuführen.

Alpinia officinarum. Nachdem der Britische Vice-Consul Hance auf Whampoa (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 246) auf Veranlassung von Hanbury seit 12 Jahren bemüht gewesen war, jede Gelegenheit zu benutzen, um den Ursprung des kleinen Galgants, *Radix Galangae minoris,* zu erfahren, ist es ihm erst jetzt möglich geworden, denselben in der genannten *neuen* Alpinia-Art sicher nachzuweisen, und zwar in einer Art, woraus wir aufs Neue die Schwierigkeit erfahren, aus entlegenen Localitäten von China wissenschaftliche Aufklärungen zu erlangen.

Bekanntlich gehört der *Galgant* zu den älstbekannten Arzneimitteln des Pflanzenreichs, und unterschied man früher einen *grossen* und *kleinen* als ältere und jüngere Producte von einerlei Pflanze, bis man nicht allein so wesentliche Differenzen daran erkannte, dass der grosse schon lange durch den kleinen gänzlich verdrängt und aus dem Handel verschwunden ist, sondern auch erfuhr, dass der grosse aus Holländisch-Indien (Java) angebracht und dort von der *Alpinia Galanga* gewonnen werde, der kleine dagegen aus China über Canton und Shangai nach Europa komme, ohne dass wir bisher die Stammpflanze und deren specielle Heimath zu ermitteln im Stande gewesen wären. Guibourt glaubte zwar, dass man *Alpinia chinensis* Rosc. als Ursprung des kleinen Galgants annehmen könne, welche Ableitung dann auch bisher für wohl möglich gehalten und angenommen wurde, nun aber durch Hance als unrichtig nachgewiesen wird.

Schon vor etwa 4 Jahren hatte Hance Gelegenheit, wenigstens die Localität seiner jetzt aufgestellten Alpinia im chinesischen Reich zu erfahren, und zwar dadurch, dass er dem Zollinspector Sampson in Canton auf einer Excursion nach der chinesischen Insel Haenan begleitete, und mit der Reisegesellschaft an der Nordküste derselben ans Land stieg, hier aber unwohl wurde und zum Botanisiren zurückblieb, während die übrige Gesellschaft eine etwa 6 Meilen lange Tour nach der Stadt Hoi-on unternahm, wo Sam-

pson eine grosse Plantage von Ingber beobachtet haben wollte, von wo aber ein anderer Herr einige Stücke eines Rhizoms, wovon die Bewohner grosse Mengen in flachen Bambuskörben zum Trocknen der Sonne ausgesetzt hatten, mitbrachte und Hance übergab, der sie sogleich als den kleinen Galgant erkannte, über dessen Ursprung er aber dort weiter nichts mehr als durch einen mitgereisten Dolmetscher erfahren konnte, dass die von Sampson beobachtete Ingber-Plantage nur die Galgantpflanze betreffe. Als aber darauf Ende 1869 eine neue Expedition nach der Insel Haenan unternommen wurde, welche Herr Taintor (ein im Dienste der kaiserlichen Zollbehörde stehender Amerikaner) mitmachte, und diesem von Sampson genau die Localität der Galgantpflanze bezeichnet worden war, brachte derselbe 5 lebende Pflanzen mit Blüthen und vollständigen Rhizomen mit zurück, wodurch dann Hance in den Stand gesetzt wurde, sie botanisch sicher festzustellen.

Nach Taintor's Notizen ist die Stelle, wo er die Pflanze bekam, etwa 1 Meile nördlich von dem kleinen Ort Tung-sai an der Bucht von Pak-shá belegen, am südlichen Ende der Halbinsel Lui-chau-fu oder Leich-chan-fu und gerade gegenüber Hoi-haú, dem Hafen Kiung-chau-fu von Haenan. — Seitdem hat Swinhoe die Galgantpflanze auch an der Südküste von Haenan in dichten Gebüschen wildwachsend gefunden und Hanbury mitgetheilt, dass er die Früchte derselben als den unter Nr. 5 im Jahresberichte für 1855 S. 13 aufgeführten *Cardamomum amarum s. nigrum* betrachte, dieser Cardamom also nicht dem „Zingiber nigr.“ angehöre.

Anfangs glaubte Hance, in der wahren Galgantpflanze die *Alpinia calcarata* Rosc. vor sich zu haben, aber eine genaue Vergleichung mit dieser Scitaminee lehrte ihn bald, dass sie davon bestimmt verschieden und eine neue Alpinia-Art war, und er hat beide Alpinia-Arten vergleichend botanisch characterisirt, um damit die Eigenthümlichkeit der wahren Galangapflanze klar vorzulegen, worauf ich hier hinweise, aber mittheilen will ich die in lateinischer Sprache abgefasste Diagnose der Galgantpflanze als einer bisher noch nicht beschriebenen Alpinia-Art:

Alpinia officinarum Hance. Rhizomatibus longe repentibus atque intertextis cylindraceis 6—9 lineas circiter diametro rufobrunneis glaberrimis squamis magnis pallidioribus fibrosis demum secedentibus annulosque irregulares sinuosos albidos reliquentibus copiose instructis, caulibus 2½—3½ pedalibus, foliis bifariis longe vaginantibus coriaceis glaberrimus nitidis anguste lanceolatis basi angustatis sed non petiolatis exquisite attenuatis 9—14 poll. longis medio 10—12 lin. latis ligula magna (9—15 lin. longa) oblonga scariosa erecta basi decurrente vaginas marginante apice acutiuscula auctis, racemo terminali simplici erecto densifloro brevi (plerumque haud 4-pollicari) foliis superato, rachi tenuiter tomentella, bracteis spathaceis involucrantibus binis exteriore viridi nunc folio abbreviato coronata interiore alba ambabus extus stramineo-arefactis nitidis intra margineque scariosis cucullatis flore pluries longioribus vel simul apicibus invicem convolutis basique solutis ca-

lyptratim secedentibus vel interiore paulo serius decidua, floribus ebracteolatis arcte subsessilibus 15 lin. longis perigonio exteriore albo tubuloso tomentello apice breviter 2—3 lobo lobis scariosis rotundatis ciliatis, perigonii interioris albi tubo extus intusque tomentello lobis oblongis obtusis cucullatis 8—11 lin. longis 2—$2^1/_2$ lin. latis tertius paullulum majore et latiore, labello albo medio striis vinoso-rubris juxta apicem in maculam distinctam flabellatim dilatatis percurso aliisque pallidioribus a lineis medianis interioribus marginem versus pinnatim radiantibus elegantissime picto sessili ovato integro apice acutiusculo vel bilobo crispulo eroso 10 lin. longo 8—9 lin. lato basi corniculis binis rigidulo-carnosis subulatis subreflexis 1—$1^1/_2$ linealibus pilis capitatis consitis basique glanduloso-incrassatis conniventibus tubum occludentibus aucto, stamine labello dimidio breviore, ovario densissime albo-tomentoso, stylo apice sensim dilatato paullo ultra antheram producto, stigmate concavo margine ciliato, glandulis epigynis $^3/_4$ linealibus luteolis oblongis apice truncatis integris vel lobulatis.

Habitat in interioribus insulae Haenan; vix dubio etiam in silvis australiorum imperii Sinensis provinciarum, ubi commercii ergo large colitur.

Eine specielle Beschreibung des kleinen Galgants, wie derselbe in den Handel gebracht wird, hat Hance nicht aufgestellt und ist auch nach den zahlreichen Beschreibungen dieser so characteristischen Drogue nicht mehr erforderlich, zumal Oudemanns (Jahresb. für 1854 S. 17) sie auch histologisch characterisirt hat. Dagegen gibt Hance nach authentischen Quellen die Quantitäten an, welche davon in den 3 vorletzten Jahren aus Canton und Shanghai exportirt worden sind, nämlich aus

	Canton:	Shanghai:
1867 . . .	32,800	79,200 Pfund
1868 . . .	15,233	162,308 „
1869 . . .	keine	370,800 „

Hiernach scheint die Ausführung gegenwärtig auf Shanghai beschränkt worden zu seyn. Auffallend ist dabei eine Bemerkung von Hance, zufolge welcher der kleine Galgant in England zu medicinischen Zwecken nicht mehr verwandt werden soll.

An diese Abhandlung schliesst Hanbury (am angef. O. S. 248) eine interessante Geschichte des grossen und kleinen Galgants von nebelgrauen Zeiten bis zur Gegenwart. Hanbury glaubt die früher dem kleinen Galgant beigelegten Wirkungen ignoriren zu dürfen, indem er nur als ein aromatisches Stimulans anzusehen sey, welches durch Ingber ersetzt werden könne, fügt aber doch hinzu, dass er noch sehr allgemein verlangt und gebraucht werde, am wenigsten aber in England, wiewohl er aus China noch immer reichlich dahin komme, um von da weiter versandt zu werden. Aus den dann in literis aufgefundenen Angaben formulirt Hanbury nun die folgenden geschichtlichen Thesen:

. Der Galgant war schon im 9. Jahrhundert dem arabischen Geographen Ibn Khurdadbah als ein Product der Weltgegend

bekannt, aus welcher auch Bisam, Campher und Aloeholz exportirt werden.

Der Galgant wurde schon von arabischen und nachher von griechischen Aerzten gebraucht und im 12. Jahrhundert im nördlichen Europa bekannt.

Der Galgant wurde während des 13. Jahrhunderts mit anderen orientalischen Spezereien auf dem Wege von Aden, dem rothen Meere und Aegypten nach Akka in Syrien eingeführt, und von hier nach anderen Häfen am mittelländischen Meere transportirt.

Schon im Jahre 1563 kannte Garcia d'Orta zwei Sorten von Galgant, den *grossen* von der Alpinia Galanga und den *kleinen* von der nun erst bekannt gewordenen Alpinia officinarum.

Der Galgant wird noch in allen Ländern von Europa, vorzugsweise in Russland, aber auch in Indien gebraucht, so wie er auch nach den Häfen des persischen Golfs und des rothen Meeres verschifft wird.

Abietineae. Abietineen.

Quercus. Ob die *Eichenblätter* von Quercus sessiliflora (Q. Robur Willd) oder von Quercus pedunculata (Q. Robur L.) eingesammelt worden sind, kann man nach Geyer (Archiv der Pharmacie CXCVII, 69) durch den Verlauf der von der Mittelrippe wechselständig ausgehenden Hauptnebenrippen bestimmen, indem dieselben bei der Q. pedunculata sowohl in die abgerundeten Lappen als auch in die buchtigen Einschnitte, bei der Q. sessiliflora dagegen immer regelmässig nur in die abgerundeten Lappen, aber niemals auch in die buchtigen Einschnitte verlaufen. Ueber die *Eichengerbsäure* sind einige neueren Angaben bereits S. 9 dieses Berichts mitgetheilt worden.

Moreae. Moreen.

Morus (Broussonetia et Maclura) *tinctoria.* Die Rinde dieser brasilianischen Moree, deren Holz das sogenannte *Lignum citrinum* ist, ist von Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 750) pharmacognostisch gekennzeichnet, histologisch untersucht und characterisirt worden.

Die Rinde, welche zum Schwarzfärben dienen soll, bildete rinnenförmige, 1,5 bis 2 Millimeter dicke, blättrig-fasrige Stücke, an der Aussenseite graulichweiss, kleinwarzig, zart längsrissig, am Querschnitt in den äusseren Partien gelblich, in den inneren bräunlich mit helleren geschlängelten radialen Linien, fast geschmacklos.

Die *Aussenrinde* ist zum Theil ein derbwandiger Plattenkork mit braunem Inhalt, oder krystallführend, zum Theil Schwammkork. Die *Mittelrinde* ist ein in den äusseren Partien Chlorophyll führendes, etwas tangential gestrecktes Parenchym; in ihrer Mitte eine zusammenhängende Ringschicht kleiner, zum Theil krystallführender Steinzellen.

Die Aussenschicht der Innenrinde besteht fast nur aus grösseren Steinzellen (T. =0,04—0,06; R. =0,026—0,03; L. =0,08—0,14 MM.) mit eingestreuten, grossen derbwandigen Milchsaftgefässen (Durchmesser 0,04—0,06 MM.). Weiter einwärts zeigt die Innenrinde zwei Zellen breite Markstrahlen aus stark radial gestreckten, derbwandigen Elementen und sehr entwickelte Baststrahlen. Diese bestehen vorwiegend aus Parenchym und zusammen gefallenen Siebröhren in tangentialen Strängen mit zerstreuten Milchsaftgefässen. Mit diesem Gewebe wechseln regelmässig ab schmale tangentiale lockere Bündel von Bastfasern. In den äusseren Partien der Baststrahlen sind zahlreiche Steinzellen eingetragen. Die Bastfasern erscheinen am Querschnitt etwas zusammengedrückt, fast rundlich-dreieckig oder ellipsoidisch mit spaltenförmigem Lumen. Bei einem Durchmesser von 0,02 bis 0,04 beträgt ihre Länge bis 4 MM. Sie sind platt, beiderseits lang zugespitzt. Die langen und sehr dünnwandigen Siebröhren zeigen, durch Kochen in Kalilauge isolirt, eine sehr schöne Siebtüpfelung an den Quer- und Längswänden. Die Milchsaftgefässe stellen lange, einfache, in der Innenrinde sehr dünnwandige, in der Mittelrinde und Aussenschicht der Innenrinde derbwandige Röhren dar, mit farblosem, in Wasser feinkörnig zerfallendem, durch Jodlösung sich gelbbraun färbendem Inhalt. Krystalle kommen in der Innenrinde nur spärlich vor, und sind gleich jenen in der Mittelrinde einfach, meist rhomboederähnlich.

Als Inhalt führen die Parenchymzellen eine formlose, gelbbraune, in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem Wasser, in Kalilauge mit braungelber, in verdünnter Schwefelsäure mit blassrother Farbe sich lösende Masse. Gerbstoff ist nur in Spuren in der Mittelrinde und in den Markstrahlen nachweisbar, Stärkemehl fehlt. Die Bastfasern färben sich durch Jodlösung blassroth. — Hieran schliesst Vogl auch eine kurze histologische Characteristik der Rinde von der

Maclura aurantiaca, in Betreff welcher ich hier auf die Abhandlung verweisen zu müssen glaube.

Polygoneae. Polygoneen.

Rheum. Ueber die bisher noch völlig fraglich gebliebene Rheum-Art, von der die seit einigen Jahren bekanntlich gar nicht mehr in den Handel kommende

Radix Rhei coronalis gewonnen wird, theilt Radius (Leipziger Apotheker-Zeitung VI, 69) aus einem älteren chinesischen Werke folgende Nachrichten mit:

„Die Pflanze wächst zu beiden Seiten des gelben Flusses (Hoangho), besonders an dessen oberen Theile, den Provinzen *Shensi Kansuh* und *Sz-chuen* südlich von der Mongolei und der Nordgrenze von Thibet und in einigen anderen Provinzen. Die Wurzel sieht der von Dioscorea Batatas ähnlich aus, ist 1 bis 2 Fuss lang und 3 bis 4 Zoll dick. Die Rinde derselben ist schwarz, im Innern weich und durch einen gelben Saft feucht. Die Blätter sind

denen von Ricinus communis ähnlich, und der Stengel ist 3 bis 6 Fuss hoch, roth und essbar. Die Wurzel wird im April oder November ausgegraben, von der schwarzen Rinde befreit, der Quere oder Länge nach durchschnitten, mit einem Loch versehen und im Schatten je nach den verschiedenen Provinzen mit oder ohne künstliche Wärme getrocknet."

Ueber die Stockung im Export der Rhabarber aus China theilt ferner die „Bunzl. Pharmac. Zeitung XVI, 515" nach einem officiellen Handelsbericht aus Tientsin in China das Folgende mit: Die Stockung liegt nicht an dem Mangel dortiger Kenner des Artikels, sondern es fehlt den Exporteuren an der nöthigen Waarenkenntniss und so erleiden dieselben vielmehr Verluste als sie Gewinnste haben. Zu der mangelnden Waarenkenntniss tritt die weite Entfernung der producirenden Districte, welche in den Provinzen Shansi und Kansu liegen, Gegenden, in welche kaum noch Europäer gekommen sind. Auch in Szechuen wird Rhabarber gebaut, der aber schlecht seyn soll. Eine ganz unbrauchbare Rhabarbersorte kommt aus Schansi am Fusse des Wataigebirges. Schliesslich wird der Handel mit Rhabarber noch dadurch erschwert, dass die chinesischen Händler es vorziehen, ihre Vorräthe liegen und verderben zu lassen, als billig zu verkaufen.

In einem Schreiben an Radius von Gehe & C. in Dresden (Leipziger Apotheker-Zeitung VI, 81), worin Letzterer den Ansichten des Ersteren über die englische Rhabarber (s. weiter unten) völlig beistimmt, und namentlich auch erklärt, dass ihm von einer Ausfuhr der englischen Rhabarber als Pulver an Grosshändler nichts bekannt sey, berichtet er zugleich über eine Rhabarber, welche von russischen Privatpersonen aus ostasiatischem Russland in den deutschen Handel zu bringen versucht wird, und zwar um 30 Proc. höher im Preise, wie gegenwärtig die bestmundirte Canton-Rhabarber. Dieselbe ist eben so mundirt und geformt, wie die wahre Kron-Rhabarber, und glaubt Gehe sie für die

Radix Rhei bucharici halten zu dürfen, welche vor 30 bis 40 Jahren aus derselben Gegend kam und damals nur halb so theuer war, wie die wahre Kron-Rhabarber. Es fehlt derselben aber auf dem Bruche, wie er sich ausdrückt, die lichte fleischrothe und mit weissen Sternchen von oxalsaurem Kalk gesprengelte Farbe, in Folge dessen eine blindere dunklere Farbe vorherrscht, aber darum hält er sie doch für eine gute und brauchbare Rhabarber, welche nur wegen eines zu hohen Preises nicht zu empfehlen sey, so dass er noch kürzlich (Mai 1871) ein Angebot von 1000 Pfund deshalb zurückzuweisen Veranlassung gehabt habe.

Ref. hofft, für den nächsten Jahresbericht das S. 4 sub 38 angeführte Werk zu acquiriren und aus demselben speciellere wichtige Mittheilungen über Rhabarbersorten machen zu können.

Rheum Rhaponticum ist bekanntlich nach Bigg und Pereira (Jahresb. für 1847 S. 92 die Rheum-Art, welche in der Grafschaft Oxford bei Banbury cultivirt wird, um davon die

Radix Rhei anglici zu erzielen, welche namentlich in der letzteren Zeit, wo die Zufuhr der wahren Kron-Rhabarber leider ganz abgebrochen ist und in Folge davon auch die Canton-Rhabarber nicht allein ungleich theurer, sondern auch viel schlechter wie früher eingeführt wird, häufig in unseren deutschen Handel gelangt, und welcher jüngst Jayne (Jahresb. für 1868 S. 57) eine sehr untergeordnete Bedeutung beilegte mit dem Bemerken, dass man sie in England selbst kaum verwende, sondern hauptsächlich nach anderen Ländern ausführe, besonders als Pulver, welches seines schönen Ansehens wegen überall Liebhaber finde. Wiewohl man nun kaum hätte vermuthen sollen, dass derselbe ein Product seines Vaterlandes nicht ohne Grund so geringschätzen werde, zumal auch die neueste Englische Pharmacopoe nur chinesische Rhabarber vorschreibt, so glaubt doch Radius (Leipziger Apotheker-Zeitung IV, 146 und VI, 69) behaupten zu können, dass Jayne's Beurtheilung kein Vertrauen verdiene, weil mehrere deutsche Droguenhäuser ihm versichert hätten, dass sie die englische Rhabarber nie gepulvert bezögen, und dass wir bereits hinreichende Veranlassung hätten, derselben alle Beachtung zu widmen und sie wegen ihres sehr niedrigen Preises wenigstens überall da medicinisch anzuwenden, wo die Kostbarkeit der guten chinesischen Rhabarber den Gebrauch eines so werthvollen und oft unentbehrlichen Heilmittels sehr beschränken und selbst ganz verhindern könnte. Diese Ansichten gründet Radius auf einige der älteren Angaben, welche 1867 von Usher (Pharmac Journ. and Transact. 2 Ser. IX, 81) und wiederum darauf fussend von Hanbury (das. X, 136) mitgetheilt worden sind, und welche ich der richtigen Würdigung wegen hier vollständiger referiren werde, da sie gegenwärtig eine durch Radius ernstlich angeregte Tagesfrage betreffen.

Usher berichtigt zunächst unsere Kenntniss über die Geschichte des Anbaus der Rhabarberpflanze in England, ohne dieselbe botanisch zu kennzeichnen, die aber nach Bigg und Pereira entschieden das Rheum Rhaponticum betrifft. Zu allererst ist dieselbe nach Parkinson 1629 nach England gekommen, offenbar als Zierdepflanze in Gärten, und hat sie sich dann, wie es scheint, zu demselben Endzweck allgemeiner verbreitet durch Samen, welchen Mounsey 1762 aus Russland bezogen hatte, bis Hayward 1800 (nach Bigg 1777) bei Banbury eine 12 Morgen Landes umfassende Pflanzung anlegte, um darin Rhabarber für den medicinischen Gebrauch zu erzielen mit einem Erfolg, dass er für seine Producte 1790 die silberne und 1794 die goldene Verdienstmedaille bekam. Nach seinem dann 1811 erfolgten Tode hat Usher (nach Bigg auch Tustian und Hughes) die Pflanzung käuflich an sich gebracht und dieselbe schon 1845 bis zu einem Umfange von 40 Morgen Landes vergrössert, ohne auch darauf so viel Rhabarber erzielen zu können, wie seit 1855 verlangt wurde. Gleichwie schon Bigg gibt auch Usher an, dass der kleinere Theil davon in England selbst consumirt, der ungleich grössere Theil aber exportirt würde, namentlich nach Nordamerika und durch den Hafen von

Odessa nach Russland (welche letztere Aufnahmequelle nicht Parkinson, wie Radius angibt, sondern Usher nachweist), und dass die gesteigerte Nachfrage nur von anderen Ländern der civilisirten Welt ausgehe, während der Verbrauch in England ziemlich stationär geblieben sey, worin er einen schlagenden Beweis für die Güte und den Werth der von ihm producirten Rhabarber erblickt, zumal wegen der Aufnahme in Russland, wo man doch von jeher an eine gute Rhabarber gewöhnt sey, und in Nordamerika, wo in den meisten Häfen eine strenge Controle über die importirten Arzneiwaaren eingeführt worden wäre. Die Einfuhr in Russland findet Radius bestätigt durch eine Mittheilung von Gehe & C. in Dresden vor 5 bis 6 Jahren, und durch die im vorigen Jahresberichte S. 61 mitgetheilte Nachweisung über die von Fero als Bucharische Rhabarber beschriebene Drogue, welche jedoch gerade keine freundliche Aufnahme in Russland bekundet, wie sie Radius aus der Aufnahme in den genannten Ländern folgert. Für die Güte und den Werth der von ihm producirten Rhabarber macht ferner Usher und darauf fussend auch Radius die Urtheile geltend, welche 1784 und 1798 von englischen Aerzten (Falconer, Parry, Fothergill, Dick, Hope etc.) nach einer medicinischen Anwendung derselben gefällt wurden, und welche alle günstig lauten, wiewohl sie meist der englischen Rhabarber doch eine geringere Qualität als der chinesischen beilegen. Das Vorurtheil und die landläufig gewordene Geringschätzung der englischen Rhabarber findet Usher begründet in der Meinung, dass nicht die die Kron-Rhabarber liefernde Rheum-Art dafür gebaut werde, in der Beurtheilung nach einzelnen allerdings schlechten Stücken, und in einer vor seiner Zeit unrichtigen Behandlung sowohl der Pflanze bei der Cultur als auch der davon ausgegrabenen Wurzel für den Handel. In ersterer Beziehung bedauert er es sehr, dass auch jetzt noch keine sichere Entscheidung über die Rheum-Art, welche die wahre Kron-Rhabarber liefert, hätte gewonnen werden können und auch noch kein propagationsfähiger Theil von derselben für eine Cultur in anderen Ländern zu acquiriren möglich gewesen sey. Ob, wie gewöhnlich angenommen wird, Rheum palmatum oder Rheum undulatum die Pflanze sey, erklärt Usher für ganz unerwiesen. Die zweite Veranlassung beseitigt er mit dem Bemerken, dass auch die chinesische Rhabarber namentlich in der letzteren Zeit schlechte Stücke beigemengt enthalte, und in letzterer Hinsicht hat Usher gefunden einerseits, dass die Rhabarberpflanze durch die Culturart mehrseitig und sehr wesentlich für ihre Wurzel degenerirt, welchen Uebelstand er aber völlig zu beseitigen gelernt habe, so dass er die Pflanze nur in ihrer Naturform mit einer bessern und einer gleichen Wurzel bekomme, und anderseits, dass die geschälte Wurzel beim Trocknen in hoher künstlicher Temperatur unansehnlicher, poröser und zusammengeschrumpfter ausfalle, als wenn man sie, wie er verfahre, bei einer mässigeren Wärme in einem starken Strom von atmosphärischer Luft trockne, und glaubt Usher gerade durch Realisirung dieser Erfahrungen den Werth der von

ihm producirten Rhabarber auf die Stufe gehoben zu haben, welche die seit 1855 so sehr gesteigerte Nachfrage nach derselben erkläre.

Hanbury sprach sich in der Versammlung der Apotheker zu Norwich am 18. August 1868 dahin aus, dass die englische Rhabarber, wenn, wie von Usher, gut präparirt, immer ihre Abnehmer finden würde, nachdem die Kron-Rhabarber gar nicht mehr und in Folge davon nun auch die Canton-Rhabarber von geringer Qualität angebracht werde, hofft aber, dass es bei der zunehmenden Erleichterung, in die inneren Provinzen von China einzudringen, noch mal glücken werde, die wahre Stammpflanze der Kron-Rhabarber aufzufinden und sie für die Cultur nach England überzuführen.

Nach den hier vorgelegten Verhältnissen und namentlich aus dem Umstande, dass die englische Rhabarber in England selbst offenbar weniger als anderswo beansprucht wird, könnte immerhin noch der Schluss gemacht werden, dass ein Producent seine eignen Producte nur an den Mann zu bringen suchen werde, dass die Aufnahme derselben in Nordamerika, Russland etc. den Werth nicht zu bekunden vermöchten, und dass sie überhaupt noch nicht als maassgebend angesehen werden könnten. Allerdings liegen weder pharmacologische noch chemische Thatsachen vor, welche gegenwärtig genügen, um den Werth der englischen Rhabarber als Heilmittel im Verhältniss zu der Jahrhunderte hindurch erprobten chinesischen Rhabarber sicher zu schätzen, aber Umstände können Veränderungen im Angewohnten hervorrufen. Dass Usher „Rheum Rhaponticum" baut, kann wohl noch nicht als ein Vorwurf angesehen werden, indem diese Rheum-Art nach unserem jetzigen Wissen eben so gut der Ursprung der chinesischen Rhabarber seyn kann, wie Rheum palmatum und Rheum undulatum, welche meist dafür angesehen werden. Die Mittheilungen von Usher tragen ganz das Gepräge der Rechtschaffenheit und des ernstlichen Strebens etwas Gutes zu produciren, so dass er, wenn einmal die richtige Pflanze erkannt und zugänglich gemacht werden könnte, dieselbe gewiss gegen Rheum Rhaponticum in seiner Pflanzung vertauschen würde. Wäre sie dann auch nicht das jetzt gebaute Rheum Rhaponticum, so ist diese Pflanze doch eine Rheum-Art, deren gut ausgebildete Wurzel dieselben wesentlichen Bestandtheile enthalten und dadurch dieselben Wirkungen, wie die der chinesischen Pflanze, besitzen dürfte, wenn auch nicht die ersteren in demselben summarischen und relativen Gewichtsverhältnisse und in Folge dessen die letzteren nicht so kräftig und wohlthuend, was, wie schon angeführt, noch sicherer und zeitgemäss zu ermitteln übrig geblieben ist. Insofern erscheint die englische Rhabarber offenbar als nächstes Surrogat für die chinesische, indem sie nach Brückner (Leipziger Apotheker-Zeitung VI, 69) die *österreichische* (daher auch wohl die *französische*) Rhabarber übertreffen soll, und wenn daher die chinesische Rhabarber gegenwärtig zu spärlich, sehr theuer und mit vielen schlechten Stücken untermengt ange-

bracht wird, so möge man die guten Stücke auslesen und anwenden, wo der hohe Preis nicht beachtet zu werden braucht und daneben nur da, wo derselbe die Anwendung verhindert, immerhin die englische Rhabarber gesetzlich einführen, dieselbe aber auch wieder verbieten, wenn Preis und Güte der guten chinesischen Rhabarber nicht mehr entgegenstehen (vrgl. den folgenden Artikel).

Bei der Versammlung der Apotheker im Departement Rotterdam im Juny 1870 (Berichten van de Nederlandsche Maatschappy ter Bevordering der Pharmacie 1870 Nr. 17 p. 304) legte Robertson der Gesellschaft zwei Sorten von *Rhabarber* vor, welche zu einem ungewöhnlich niedrigen Preis in den holländischen Handel gekommen waren, und über welche er dann ein Vortrag hielt, welcher vorzugsweise die Frage behandelte, ob dieselben einen europäischen (d. i. von bekannten cultivirten Rheum-Arten) oder einen asiatischen Ursprung hätten, worüber auch Prof. Oudemans seine Ansichten aussprach. Bei der von ihm vorgenommenen Vergleichung mit echter Canton-Rhabarber etc. ist Robertson nun zwar, wie es scheint, nicht zu einer völligen Ueberzeugung gelangt, dass die fraglichen Sorten wirklich aus Asien hergekommen wären, aber er glaubt doch, diesen Ursprung entschieden festhalten zu müssen, ungeachtet Oudemans einige Bedenken darüber äusserte, indem derselbe bemerkte, dass die betreffende Rhabarber, wenn sie auch nicht in der Einlagerung der rothen Adern weder mit der Canton-Rhabarber noch mit der in europäischen Ländern durch Cultur erzielten Rhabarbersorten übereinstimme, doch von einer exotischen Rheum-Art gewonnen seyn könne, welche man angebaut und dabei die innere Organisation ihrer Wurzel nicht verändert habe, was ja gar nicht so undenkbar sey.

Von der eben so leicht mit blossem Auge erkennbaren als wesentlichen und daher schon allein zur Entscheidung führenden Differenz zwischen asiatischen und europäischen Rhabarbersorten war übrigens bei der Discussion nicht die Rede, und kann daher aus obigen Angaben anderswo kein weiteres Urtheil geschöpft werden. Jene Differenz besteht bekanntlich darin, dass die betreffenden und nicht sicher bekannten Rheum-Arten in Asien sehr grosse Wurzeln entwickeln, dass man nach dem Ausgraben die ganze Rinde sammt dem schmalen und dunkler gefärbten Kreis (Cambiumring), welcher dieselbe um den Kern herum begrenzt, davon abschält und daher nur den in Stücke zerschnittenen und getrockneten Kern als *ganz mundirte* Rhabarber in den Handel bringt, wiewohl daneben im Innern schlechte und nicht mehr völlig gesunde Wurzeln zwar ganz von der Rinde, aber nur theilweise auch von dem Cambiumring (dessen ansitzend gebliebenen Theile nicht selten irrig für Reste der äussersten Rindenschichten genommen worden sind) befreit und dann als *halb mundirte* Rhabarber exportirt werden, während dagegen die Wurzeln von bekannten und in europäischen Ländern cultivirten Rheum-Arten niemals zu einer solchen Grösse zu bringen waren, um aus dem blossen Kern derselben solche Stücke herstellen zu können, in welchen die guten asiatischen Rha-

barbersorten bekannt sind, weil die Wurzeln schon nach wenig Jahren anfangen, im Innern von oben nach unten allmälig stockig zu werden; man schält daher nur bloss die äusseren dunkel gefärbten Zellenlagen der Rinde ab etc., und in Folge dessen erscheinen die europäischen Rhabarbersorten in runden oder bei dickeren Wurzeln einmal der Länge nach durchspaltenen, mehr oder weniger kegelförmigen, im oberen dickeren Ende mehr oder weniger hohlen oder doch wenigstens sehr aufgelockerten Stücken, an deren beiden Enden der genannte Cambiumring zwischen Rinde und Kern schon ohne Weiteres deutlich, aber schöner auf einem Querschnitt leicht erkannt wird. So verhält sich sowohl die französische und österreichische als auch die gerade gegenwärtig sehr verbreitete englische Rhabarber, und wenn auch einzelne Stücke unter sowohl der asiatischen als auch der europäischen Rhabarber einmal eine Ausnahme machen dürften, so ist die erörterte Differenz doch im Allgemeinen richtig und daher sehr entscheidend. Wie es scheint so ist die von Robertson und Oudemans besprochene Drogue die englische Rhabarber gewesen (vrgl. den vorhergehenden Artikel).

Laurineae. Laurineen.

Nectandra amara. Die Rinde dieser brasilianischen Laurinee, die *Canella preta* der Brasilianer, ist von Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 751) pharmacognostisch und histologisch characterisirt worden.

Sie bildet 1 Centimeter dicke, kurzsplittrige Rindenstücke von dunkelbrauner Farbe, schwachem Zimmetgeruch und gewürzhaft bitterem Geschmack. Der dunkel zimmetbraune Querschnitt zeigt im äusseren Theile eine helle, scharf gezeichnete, der äusseren Umgrenzung parallele Zone; der breite Basttheil ist undeutlich fein radial gestreift.

Die *Aussenrinde* ist ein Periderm vorwaltend aus zahlreichen Reihen kleiner, nach innen stärker verdickter Plattenzellen, die *Mittelrinde* ein Parenchym aus etwas tangential gestreckten und derbwandigen Elementen mit zerstreuten Stein- und Oelzellen. An der inneren Grenze folgt eine geschlossene Steinzellenschicht, ähnlich wie beim Ceylon-Zimmet. Die stark entwickelte Aussenschicht der Innenrinde besteht aus tangential gestreckten derbwandigen Parenchymzellen mit zahlreichen Oelzellen, weiter nach innen zu mit zerstreuten Bastfasern und Steinzellen. Die eigentliche *Innenrinde* zeigt zwei Zellen breite Markstrahlen (R. =0,08; L. =0,03 MM.) zwischen schmalen Baststrahlen, welche regelmässig zusammengesetzt sind aus Bastparenchym und zusammen gefallenen Siebröhren mit zahlreichen eingestreuten, einzeln oder in Gruppen zu 2—4—6 beisammen stehenden Bastfasern. Die letzteren sind spindelförmig, ganz vom Aussehen der Bastfasern des Zimmets, bei einer Länge von 0,62 MM., am rundlich vierseitigen Querschnitte 0,03—0,0 MM. breit, sehr stark verdickt. Die Oelzellen sind ver-

grösserte Bastparenchymzellen. Als Inhalt findet sich in den Parenchymzellen eine gelbbraune formlose, auf Gerbstoff nur schwach reagirende Masse. Stärkmehl fehlt. — Anschliessend an diese Beschreibung legt Vogl eine genauere Characteristik der von der

Nectandra Rodiaei gewöhnlich abgeleiteten Cortex Bebeeru (Jahresb. für 1869 S. 43) mit dem Bemerken vor, dass dieselbe im Bau mit einer Laurineenrinde nicht die geringste Aehnlichkeit habe.

Die Vogl zur Untersuchung vorliegenden Proben waren bis 1 Centimeter dicke, ausserordentlich harte, schwere, im Bruch körnige, flache Stücke, aussen uneben mit dünnen spröden Borkenschuppen und flachen Gruben, gelblich- oder schwärzlichbraun, auf der Innenfläche grobstreifig, zimmet- oder schwärzlichbraun. Die Gewebselemente sind im grössten Theile der Rinde verholzt, in Steinzellen verwandelt. Nur im innersten Theile sind die Elemente noch weich und nicht verholzt. Hier lassen sich wellenförmig verlaufende, 2 Zellen breite Markstrahlen erkennen, bestehend aus in radialer Richtung lang gestreckten, einen rothbraunen Inhalt führenden Zellen. In den Baststrahlen wechseln Stränge zusammen gefallener Siebröhren mit Gruppen von Steinzellen und Schichten eines ganz eigenthümlichen Bastparenchyms. Die Zellen desselben, wie gewöhnlich in Längsreihen geordnet, sind kurz, prismatisch, derb- oder selbst dickwandig, sehr dicht getüpfelt und an den radialen Seitenwänden so dicht mit kurzen Hervorragungen versehen, dass sie an diesen Seiten sägeförmig erscheinen.

Der übrige, bei Weitem überwiegende Theil der Rinde besteht fast ganz aus Steinzellen verschiedener Grösse und Form. Sie sind bald unregelmässig, bald gerundet-viereckig, bald gestreckt, fast stabförmig, an der Stelle der Markstrahlen in radialer Richtung gestreckt, parallelepipedisch. Nur hier und da finden sich zwischen den Steinzellen Stränge von zusammen gefallenen Siebröhren. Bastfasern und Oelzellen fehlen.

In dem vorhin citirten Jahresberichte ist übrigens schon nachgewiesen worden, dass man die Bebeerurinde auch schon von Myroxylum peruiferum und von einer Euphorbiacee abgeleitet hat, während Flückiger behauptet, dass man kein Recht habe, ihre Abstammung von der Nectandra Rodiaei in Abrede zu stellen (vrgl. weiter unten „Myroxylum peruiferum").

Persea gratissima. Nachdem von den Früchten dieser Laurinee, den sogenannten *Advogatobirnen* schon einmal die Fruchtkerne von Pribram (Jahresb. für 1867 S. 48), dieselben und daneben auch das Fruchtmark (Pulpa) von Ricord-Madianna chemisch untersucht worden waren, hat Peckolt in Rio de Janeiro (Archiv der Pharmacie CXCVI, 114) alle Theile derselben im ganz *frischen* Zustande einer neuen Analyse unterworfen und gefunden nach Procenten in der

Fruchtschale:		Fruchtkernen:	
Chlorophyllhalt. Fett	1,165	Fettes Oel	0,129
Hellbraunes Harz . .	1,300	Fruchtzucker . .	1,081
Eiweiss, Gerbsäure, Extractivstoff, Zellstoff . . .	19,065	Stärke	8,534
		Eiweiss	1,301
		Gerbsäure	1,572
Zucker	Spuren	Roth. Farbstoff, Gummi . . . . ., Unorg. Salze . .	4,420
Wasser	78,470	Zellstoff	26,087
		Wasser	56,876

Die Gerbsäure in beiden Theilen war sogenannte „eisengrünende" und in den Fruchtkernen von *Gallussäure* begleitet. Auch zeigten sich in den letzteren Spuren von *Bernsteinsäure*. — In dem Fruchtmark fand er

Hellgelbes fettes Oel	8,500	Fruchtzucker	3,175
Aepfelsäure	0,043	Stärke	1,877
Weinsäure	0,082	Eiweiss . . .	0,075
Glutenartige Substanz	1,559	Zellstoff . .	1,244
Dextrin, Stärke etc.	2,775	Wasser . . .	80,670

Die beiden Pflanzensäuren waren an Kalk und Kali gebunden. Das frische Mark lieferte 0,982 und das trockene 5,109 Procent Asche beim Verbrennen.

Peckolt beschreibt auch die Blätter, Blüthen und Früchte etwas specieller und weist nach, dass wir den Baum nicht *Advogato* und die Früchte davon nicht *Advogatobirnen*, sondern den ersteren entweder *Abacate* oder *Avacate* oder *Avagate* und die letzteren entsprechend z. B. *Abacatebirnen* nennen müssen. Von dem Baum existiren 3 Spielarten, verschieden durch ungleiche Grösse desselben und seiner Früchte etc. Die Frucht ist birnförmig, bis 5 Zoll lang und 3 Zoll im Durchmesser, und kann bei der grössten Varietät bis zu 600 Grammen wägen. Das Mark darin beträgt etwa 75 Proc. und schmeckt wegen Mangel an freien Säuren und wenig Zucker nur fade süsslich. Peckolt macht verschiedene Andeutungen für nützliche Verwendungen der Früchte. — Der Baum wächst rasch, wird bis 40 Fuss hoch, trägt immer grüne Blätter und hat ein so schönes Ansehen, dass er sich zu Anpflanzungen von Alleen sehr empfiehlt.

Synanthereae. Synanthereen.

Achillea s. *Iva moschata*. Im vorigen Jahresberichte S. 72 habe ich über die Resultate referirt, zu welchen Planta-Reichenau bei einer chemischen Untersuchung dieser berühmten Synantheree gekommen ist. Reinsch hat jene Resultate im „N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIV, 300" mitgetheilt und daran schliesslich die Bemerkung geknüpft, dass er die 3 neu aufgestellten Körper *Ivain*, *Achillein* und *Moschatin* für nichts Anderes halte, als für 3 verschiedenartige Gemische von Pflanzenleim, Gummi und Bitter-

stoff im wechselnden Verhältniss, und dass er, wenn es dem Entdecker derselben belieben sollte, die 3 verschiedenen Bitterstoffe im krystallisirten Zustande darzustellen und bestimmte Verbindungen derselben mit anderen Stoffen aufzufinden, gerne seine jetzige Meinung über diese neuen Körper fallen lassen wolle.

Die von Planta-Reichenau aufgestellten Körper erscheinen mithin durch diese Beurtheilung so in Frage gestellt, dass deren Existenz nur durch eine neue gründliche Nachprüfung und sichere Nachweisung gerettet werden kann.

Anthemis nobilis. Mit den *römischen Kamillen* hatte Camboulises (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. XIV, 337) eine chemische Untersuchung unternommen und darin, ausser dem schon früher von Bornträger u. Gerhardt mit interessanten Erfolgen studirten flüchtigen Oel (Jahresb. für 1854 S. 25), bereits eine krystallisirende Säure gefunden, als er von der Untersuchung der Kamillen von Pattone (Jahresb. für 1867 S. 51) Kunde bekam, und als er dann die Säure mit der von Pattone aus den Kamillen erhaltenen

Kamillensäure verglich, fand er dieselbe damit völlig identisch, er hält aber das Verfahren, nach welchem er die Säure aus den römischen Kamillen bekam, für einfacher und practischer. Er zieht nämlich diese Kamillen deplacirend mit reinem Aether aus, lässt den Auszug verdunsten, löst das zurückbleibende Extract in siedendem Wasser, filtrirt noch warm, lässt das Filtrat 24 Stunden lang ruhig stehen, filtrirt den dabei entstehenden Absatz ab, verdunstet das Filtrat zur Trockne und extrahirt den Rückstand wieder mit Aether; der Aether lässt darauf beim Verdunsten die Säure in prismatischen Krystallen zurück, welche er nicht weiter auf ihre Eigenschaften prüfte, weil er zu wenig davon erhielt, so dass es doch noch nicht ganz feststeht, dass sie wirklich Pattone's Kamillensäure sind.

Einen Bitterstoff, welcher dem *Anthemidin* von Pattone entsprechen würde, konnte Camboulises nicht krystallisirt daraus erzielen, aber dafür fand er darin ein gelbes *Fett* und *Traubenzucker*, und beim Verbrennen und Einäschern bekam er aus den Blumen 6 Procent Asche, worin er fand:

Schwefelsaures Kali	0,8103	Phosphors. Kalk	1,6894
Chlorkalium . .	1,1629	„ Talkerde	0,1593
Kohlensaures Kali	1,1907	Kohlens. Kalk .	0,5798
Phosphors. Alkali	0,0111	Kieselerde . . .	0,3967

Matricaria Chamomilla. Zunächst weise ich hier auf eine weiter unten in der Pharmacie bei den ätherischen Oelen speciell referirte Untersuchung des blauen Kamillenöls von Kachler hin, woraus hervorgeht, dass dasselbe aus einem eigenthümlichen blauen und einem farblosen Oel besteht und ausserdem Caprinsäure und einen flüssigen Kohlenwasserstoff enthält.

Kachler hat bei der Gelegenheit auch gefunden, dass das über Kamillen abdestillirte und unter dem Namen

Aqua Chamomillae officinelle Wasser nach Abnahme des blauen Oels sauer reagirt, dass aber die diese Reaction hervorbringende Säure nicht Caprinsäure, sondern *Propionsäure* ist, welche mithin in den Kamillen schon fertig gebildet vorkommen würde. Im Uebrigen enthält das Wasser als wesentlichen Bestandtheil das erwähnte farblose Kamillenöl.

Tanacetum vulgare. Aus den blühenden Spitzen des *Rainfarrns* hat F. Merletta (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XIV, 368) eine krystallisirbare Säure erhalten, welche er

Tanacetsäuve nennt, und welche in gleicher Dose eben so wurmtreibend wirken soll, wie Santonin. Es wird sonst nur wenig und kurz darüber angegeben; und was die Bereitung anbetrifft nur Folgendes:

Man soll die Spitzen des Rainfarrns mit Wasser destilliren, den rückständigen und filtrirten Auszug zur Honigconsistenz verdunsten, das Extract mit Kalk und Thierkohle vermischt austrocknen, die trockne Masse mit einem Wasser, welches zuerst mit Salzsäure und darauf mit Essigsäure angesäuert worden ist, ausziehen und die filtrirte Flüssigkeit krystallisiren lassen. Die erscheinenden Krystalle sind dann gelb, können aber durch Waschen mit Wasser gereinigt werden.

Diese Säure soll scharf und bitter schmecken, sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser lösen, und Salze bilden, welche fast sämmtlich krystallisiren.

Dieser Körper scheint ein Seitenstück zu dem Santonin zu seyn, und hätten wir gerne etwas mehr darüber erfahren, und fragen wir: ist er das *Tanacetin* von Le Roy (Jahresb. für 1846 S. 37)? ist sie Peschier's Tanacetsäure?

Lactuca sativa et *Lactuca virosa.* Die aus denselben bereiteten Droguen: *Lactucarium gallicum*, *Lactucarium germanicum* und *Thridaceum*, sind von Buttin (Schweiz. Wochenblatt für Pharmacie 1871 S. 281) auf ihre Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, sowie auf die Menge von Asche, welche sie beim Verkohlen und Einäschern liefern, untersucht worden, um sie dadurch unterscheiden zu können, weil er die Beobachtung gemacht hat, dass man über ihre Natur und medicinische Bedeutung im Unklaren ist und sie auch wohl verwechsele. Es gesellt sich diesen Präparaten bekanntlich auch noch ein *Lactucarium anglicum* hinzu, welches Buttin nicht mit anführt, und wie es mit allen diesen Präparaten im Handel und Apotheken hergeht, wie man sie verwechselt, bald für verschieden bald für gleich betrachtet, wie Aerzte dadurch über die therapeutischen Fähigkeiten unsicher geworden, und wie man diese Uebelstände gründlich abhelfen sollte, habe ich schon in meinem „Handbuche der Pharmacognosie 5. Aufl. S. 290“ ausführlich demonstrirt.

Das *Lactucarium gallicum* soll nach der Pharm. française de 1866 p. 63 der freiwillig eingetrocknete Milchsaft seyn, welcher

durch Einschnitte am Stengel der aufgewachsenen *Lactuca sativa* ausfliesst.

Von demselben löst *Wasser* 21,42 und 80procentiger *Alkohol* dagegen 46,85 Procent auf. Bei dem Verbrennen lieferte es 7,5 Procent Asche. Die dazu angewandte Probe war aus der „Pharmacie centrale de France“ entnommen worden, und bildete eine braune, matte und mit einer Efflorescenz von Mannit bedeckte Masse.

Das *Thridaceum* und das *Extrait de Laitue* derselben Pharmacopoe sind synonym und sollen nach derselben durch Verdunsten des aus der zerquetschten *Lactuca sativa* abgepressten, erhitzten und colorirten Safts bis zur steifen Extractdicke bereitet werden.

Dieser Thridax war von Thiboumery & Dubose in Paris bezogen worden, er löste sich völlig in *Wasser*, während 80procentiger *Alkohol* nur 39,5 Proc. davon auflöste. Er lieferte 33,9 Procent, also nahe 1/3 seines Gewichts Asche.

Das *Lactucarium germanicum* war von Jobst in Stuttgart bezogen worden, der es als das in der Moselgegend von Lactuca virosa gewonnene Product bezeichnet hatte (vrgl. Jahresbericht für 1846 S. 39).

Dasselbe bildete gelbe bis rothbraune, im Innern weisslich gelbe und hellbraune Stücke, von denen *Wasser* 48,43 und 80procentiger *Alkohol* 46,66 Procent auflösten, und welche 10,63 Procent Asche lieferten.

Ericineae. Ericineen.

Vaccinium Vitis idaea. Anschliessend an die chemische Untersuchung der reifen Früchte von Vaccinium Myrtillus von Martini (Jahresb. für 1857 S. 34) hat Graeger (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVI, 208) nun auch die völlig reifen *Preisselbeeren* oder *Kronsbeeren* von Vaccinium Vitis idaea einer sorgfältigen chemischen Analyse unterworfen und darin gefunden:

Freie Säure als Aepfelsäurehydrat	1,9750
Fruchtzucker	5,1850
Gerbsäure	0,4760
Proteinstoffe, Pektinstoffe, Fett etc.	2,3330
Kali	0,0580
Kalkerde	1,1280
Talkerde	0,0114
Eisenoxyd	0,0186
Wasser	89,8150

Graeger bemerkt dabei, dass er die freie Säure in den Früchten nur zur Vergleichung mit anderen Früchten als Aepfelsäure bezeichnet habe, während dieselbe mit mehr Recht als Citronensäure zu berechnen wäre, neben welcher allerdings etwas Aepfelsäure in den Früchten vorhanden sey.

Bekanntlich werden diese Früchte wohl nur zum Compot verwendet und kosten sie dabei wegen der vielen freien Säure gar

viel Zucker. Graeger hat nun beobachtet, dass man es in Küchen bereits gelernt habe, die Säure mit Natronbicarbonat abzustumpfen und dadurch Zucker zu sparen, dass man aber von dem Natronsalz auch wohl zuviel zusetze und dadurch nicht bloss den Geschmack, sondern auch die schön rothe Farbe verderbe, und hat er bei seinen Versuchen darüber gefunden, dass man durch Abstumpfen der Hälfte der Säure in den Früchten allerdings ohne Beeinträchtigung der Farbe und des Geschmacks viel Zucker sparen und demzufolge jedem Pfunde der Preisselbeeren 5 bis 6 Grammen Natronbicarbonat zufügen könne.

Andromeda Leschenaultii. Nach einer aus dem „Gardener's Chronicle vom 10. Juny 1871" entnommenen Mittheilung im „Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XIV, 278" wollte es scheinen, wie wenn diese Ericee, obschon nicht glaublich, natürlich gebildete

Carbolsäure (Phenyl-Alkohol) enthielte. Die Pflanze soll reichlich auf dem Neilgherries in Ostindien wachsen, und wird angegeben, dass Broughton (Chemiker bei den dortigen Chinaplantagen) die Carbolsäure darin gefunden habe.

Durch Mittheilung eines Briefes von Broughton selbst in dem „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 281" werden wir aber schon eines Besseren belehrt, indem diese Pflanze nicht schon fertig gebildete Carbolsäure enthält, sondern dieselbe liefert durch Destillation mit Wasser ein flüchtiges Oel, welches mit dem Oel aus *Gaultheria procumbens* (Jahresb. für 1863 S. 23) völlig identisch ist und nur darin eine Abweichung darbietet, dass es relativ viel weniger Gaultherylon $=C^{10}H^{16}$ enthält, aber dafür reicher an salicylsaurem (spirsaurem) Methyloxyd $= C^2H^6O + C^{14}H^{10}O^5$ und deshalb werthvoller wie das Gaultheriaöl ist. Das salicylsaure Methyloxyd ist es nun, woraus Broughton die Carbolsäure als Verwandlungsproduct in der Weise dargestellt hat, dass er das Oel mit verdünnter Kalilauge behandelte, wodurch Methylalkohol gebildet wurde, den er dann abdestillirte, und eine Lösung von salicylsaurem Kali, welche bei der Destillation zurückblieb; diese Lösung gab dann beim Versetzen mit einer Mineralsäure etc. die Salicylsäure in schönen Krystallen, und wurde diese dann mit kaustischem Kalk der trocknen Destillation unterworfen, so lieferte sie, wie solches nicht mehr unbekannt ist, die Carbolsäure sehr leicht von ausgezeichneter Reinheit und Krystallisationsfähigkeit.

Die Pflanze ist an den erwähnten Orten reichlich vorhanden, aber Broughton berechnet, dass das Pfund der daraus dargestellten Carbolsäure auf 5 bis 7 Schillinge zu stehen kommen werde, während 1 Pfund von der aus Steinkohlentheer nur 4 Schillinge koste, so dass eine fabrikmässige Production aus dieser Pflanze ganz davon abhängen wird, ob man bei der letzteren wegen des billigeren Preises beharrt, oder ob man die aus der genannten Andromeda-Art erzielte wegen ihrer völligen chemischen Reinheit, wie sie bei der aus Theer nur sehr schwierig und vielleicht nie absolut erreichbar zu seyn scheint, vorziehen wird. Für den inneren

Gebrauch dürfte man darüber wohl keinen Augenblick in Zweifel seyn.

Von der aus der Andromeda-Art erzielten Carbolsäure gibt Broughton noch an, dass sie weniger zerfliesslich sey, wie die aus Theer bereitete, und dass sie von den nachtheilig wirkenden Bestandtheilen desselben selbstverständlich nichts enthalten könne.

In Folge dieser Nachrichten theilt De Vrij (Nieuwe Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland. 1871 p. 355) die Erfahrungen mit, welche er schon früher bei seiner Anwesenheit auf Java an den Blättern von drei Arten der Gattung

Gaultheria gemacht hat, nämlich von Gaultheria procumbens, G. leucocarpa und G. punctata, welche auf den vulkanischen Gebirgszügen von Java reichlich vorkommen. Der starke Geruch der Blätter von G. leucocarpa und G. punctata erinnerte ihn so an das wohl bekannte Wintergrünöl der G. procumbens, dass er schon damals einen Versuch machte, dieselben mit Wasser zu destilliren und das daraus zu erhaltende Oel mit dem Wintergrünöl zu vergleichen.

Aus 32½ Kilogrammen der Blätter von G. leucocarpa bekam De Vrij 40 und aus 29½ Kilogrammen der Blätter von G. punctata dagegen 340 Grammen eines flüchtigen Oels, welches sich bei der Prüfung mit dem Oel von G. procumbens als völlig identisch herausstellte und gleichwie dieses reichlich salicylsaures Methyloxyd enthielt. Er ist daher der Ansicht, dass dieses viel zu Parfümerien (auch als Arzneimittel) verlangte Oel auch auf Java, insbesondere aus der Gaultheria punctata, mit Vortheil gewonnen werden könne.

Sapoteae. Sapoteen.

Chrysophyllum glycyphloeum. Die unter dem Namen *Cortex Monesiae* officinelle Rinde dieser brasilianischen Sapotee ist von Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 755) pharmacognostisch und histologisch characterisirt worden.

Die untersuchten Proben dieser Rinde waren 3 bis 4 M. M. dicke, sehr harte und schwere, flache oder schwach rinnenförmig gebogene, im Bruche ebene Stücke. An der Aussenseite zeigen dieselben flache, unregelmässige Borkengruben, stellenweise dichte Längsrunzeln. Die Innenfläche ist dunkel zimmetbraun, dicht längsstreifig, der Querschnitt dunkelrothbraun, durch dicht in tangentialen Reihen stehende hellere Strichelchen zierlich geschichtet. Geschmack anfangs süss, dann tintenartig herbe.

Die Borke ist geschichtet aus Platten- und Steinkork vom abgestorbenen Periderm der Mittelrinde. Mittelrinde abgegliedert. Innenrinde in den von 2 Zellen breiten Markstrahlen seitlich begrenzten Baststrahlen sehr regelmässig aus dünnwandigem Gewebe: Bastparenchym (L = 0,1 bis 0,13; R = 0,026 bis 0,03; T = 0,03 bis 0,04 M. M.) mit eingelagerten Siebröhren und Milch-

saftgefässen (bis 0,09 M. M. im Durchm.), so wie aus tangential angeordneten, die ganze Breite der Baststrahlen einnehmenden Strängen von Steinzellen zusammengesetzt. Die Steinzellen sind verschieden gross (0,03—0,06—0,1 M. M. im Durchm.), meist sehr stark verdickt, mit sehr zahlreichen Porenkanälen; die im Umfange der Bündel stehenden führen je einen rhomboederähnlichen Krystall von oxalsaurem Kalk. In den äusseren Partien der Innenrinde enthalten die Steinzellenstränge auch einzelne oder in Bündeln vereinigte dünne bastzellenartige Elemente. Stellenweise sind auch die Markstrahlen zwischen je zwei benachbarten Steinzellensträngen verholzt. In den nicht verholzten Elementen findet sich als Inhalt eine formlose, theils farblose, theils rothbraune Masse, in den Parenchymzellen neben Stärkemehl, welches vorwiegend kugelige Einzelkörnchen (0,006 bis 0,008 M. M.) und zu 2 bis 3 zusammengesetzte Formen zeigt. Der Milchsaft zerfällt in Wasser feinkörnig. Eisenlösungen färben den formlosen Zellinhalt tief indigoblau, den Milchsaft jedoch nicht, Aetzammoniak oder Aetzkali lösen ersteren vollständig mit gelb- oder rothbrauner Farbe auf; kaltes Wasser, so wie Alkohol lösen ihn nur theilweise, Essigsäure in der Wärme zum grössten Theile auf. — Die Milchsaftgefässe sind hier zweifellos milchsaftführende Siebröhren. Letztere zeigen an den Querwänden eine sehr schöne Siebtüpfelung.

Hieraus folgert Vogl, dass die hier als Cortex Monesiae characterisirte Rinde ganz entschieden von einer Sapotee herrühre. Nun aber besitzt die Sammlung des Oesterreichischen Apothekervereins eine mit *Rinde von Chrysophyllum glycyphloeum aus Brasilien* bezeichnete Rinde, welche durch folgende Verhältnisse entschieden von der obigen abweicht.

Dieselbe bildet nämlich bis 1 Centimeter dicke, harte, fast flache Rindenstücke, aussen bedeckt von einer an 2 M. M. dicken, spröden, schwärzlichgrauen Borke, auf der Innenfläche blass zimmetbraun, im Bruche fast körnig. Der Querschnitt zeigt auf blasszimmetbraunem Grunde abwechselnde hellere und dunklere, wellenförmig verlaufende radiale Streifen; am radialen Längsschnitt sind in der hellbräunlichen Grundmasse dunklere radial gestreckte, im Ganzen viereckige Partien eingetragen.

Die Borke besteht aus mächtigen Lagen grosser Steinzellen und abgestorbenem braunen Parenchym. Das Steinzellengewebe setzt sich in jenes der Baststrahlen fort, welche in ihren äusseren Partien fast ganz aus grossen unregelmässigen Steinzellen bestehen; weiter nach einwärts wird dünnwandiges Gewebe: Bastparenchym und zusammengefallene Siebröhren vorwiegend, doch finden sich darin noch immer häufig Steinzellen, theils einzeln und theils in Strängen, dazu kommen zerstreute, sehr dünne (0,008 bis 0,02 M. M.), lang zugespitzte, ziemlich lange (1,32 bis 1,76 M. M.), meist vollkommen verdickte Bastfasern. Zwischen den Baststrahlen setzt sich das braune Parenchym der Aussenrinde nach innen als Markstrahlen fort, aussen mit breiter Basis entspringend und im innersten Theile schliesslich mit 2 Zellen in der Breite endigend. Die

Zellen dieses Gewebes sind meist dünnwandig und enthalten einen braunen farblosen, kaum auf Gerbstoff reagirenden Inhalt, während die Baststrahlen fast inhaltsleer sind, abgesehen von den zahlreichen, theils dünnwandigen, theils Steinzellen, welche je einen grossen (0,04 M. M.) rhomboederähnlichen Krystall einschliessen. Die Siebröhren zeigen am tangentialen Längsschnitt eine sehr schöne Siebtüpfelung an der Quer- und Längswand. Die Steinzellen sind in den äusseren Partien auffallend quergestreckt (bis 0,17—022 M. M.), in den Baststrahlen zum Theil stabförmig. Milchsaftgefässe konnten nicht erkannt werden, und ist deren Abwesenheit möglicherweise durch ihren Schwund in Folge der starken Verholzung zu erklären.

Hieraus folgert Vogl, dass die betreffende Rinde gleichwohl bestimmt von einer Sapotee herrührt, und dass, wenn dieselbe wirklich (zufolge der Bezeichnung) von „Chrysophyllum glycyphloeum“ genommen worden ist, die vorhin characterisirte *officinelle Monesiarinde* von einer anderen Sapotee herstammen müsse, worüber weitere Nachforschungen zu entscheiden haben.

Styraceae. Styraceen.

Symplocos racemosa. Als *Cortex Autour* s. *Lotour* hat Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 773) eine Rinde in folgender Art pharmacognostisch und histologisch characterisirt:

Sie bildet aussen hell zimmetbraune, innen hellröthliche, ganz mürbe, grobsplittrige Rindenstücke von schwachem bitterlich-gewürzhaftem und zugleich etwas herbem Geschmack. Der hellröthliche Querschnitt zeigte in den äusseren Partien braune, tangential gereihte Strichelchen.

Die Borke aus abgestorbenem Parenchym mit rothbraunem Inhalt und zahlreichen, ausserordentlich grossen (0,18—0,5 im Durchm.) Steinzellen, aussen von einer mehrschichtigen Peridermlage bedeckt. Die Aussenschicht der Innenrinde besteht aus stark tangential gestreckten Parenchymzellen mit grossen Steinzellen-Einlagerungen. Weiterhin zeigte die Innenrinde 1—2 Zollen breite Markstrahlen und Baststrahlen, die aus regelmässig gereihten dünnwandigen Parenchymzellen, starken Bündeln von grossen Steinzellen in Verbindung von Bastfasern und Krystallzellen zusammengesetzt sind. Die Siebröhren (0,035 M. M. im Durchm.) zeigen ein prachtvolles Netzwerk an den stark geneigten Querwänden; die Bastfasern sind vorwaltend spindel- oder spulenförmig, knorrig (R = T = 0,04—0,06; L = 0,8—1,5 M. M.), mit deutlichem Lumen. Die sie umgebenden Steinzellen sind, wie auch zum grossen Theile jene der Aussenrinde voll kurzer Aeste, ganz unregelmässig und fast durchaus mit weiter Zellenhöhlung versehen. Die in allen Theilen der Rinde überaus häufigen Krystalle von oxalsaurem Kalk sind vorwiegend rhomboederähnlich oder Zwillinge (0,04—0,07 M. M.). In den Parenchymzellen findet sich als Inhalt neben regelmässig zusammengesetzter Stärke (Einzelkörnchen 0,006 M. M.)

spärlicher formloser, farbloser, in Wasser grösstentheils löslicher, nur wenig auf Gerbstoff reagirender Inhalt. Nur in den äusseren Partien ist der Inhalt braun gefärbt, in Kalilauge mit braunrother Farbe löslich. Die Wände des Parenchyms sind farblos, jene der Steinzellen und Bastfasern gelblich.

Besonders characteristisch für diese Rinde sind die ausserordentlich grossen, weiträumigen, unregelmässigen Steinzellen, zumal in den äusseren Partien der Rinde, die umfangreichen und am Querschnitt rundlichen Stränge von Steinzellen in Verbindung mit Bastfasern, daneben noch zerstreute Bastfasern in regelmässig gereihtem, dünnwandigem und krystallreichem Bastparenchym und die ohne Weiteres am tangentialen Längenschnitt hervortretenden, ein grobes Netzwerk zeigenden Querwände der Siebröhren.

Vogl ist übrigens nicht völlig überzeugt, dass die beschriebene Rinde wirklich die „Cortex Autour" sey, weil die Beschreibung, welche ich in meinem „Handbuche der Pharmacognosie 5. Aufl. S. 301" von der Symplocos' Rinde gegeben habe, wenig damit übereinstimme, und fügt hinzu, dass wenn sie es doch wirklich sey, man ihr den Farbstoff entzogen habe. Ref. kann seine Rinde nur für die wahre Lotourrinde von Symplocos racemosa erklären und daran erinnern (Jahresb. für 1858 S. 18 und für 1861 S. 35), dass auch andere Rinden dafür substituirt worden sind.

Labiatae. Labiaten.

Rosmarinus officinalis. Eine meines Wissens in literis noch nicht verzeichnete Substitution der *Rosmarinblätter* ist von Radius (Leipz. Apothekerzeitung VI, 61) beobachtet worden, nämlich mit den Blättern von *Santolina rosmarinifolia*, welche er dafür zuerst von verschiedenen Droguisten, denen sie von Triest zugegangen waren, und dann auch von mehreren Apothekern bekommen hatte. Heimath, Cultur und Beschaffenheit der Blätter von Rosmarinus officinalis sind so bekannt, dass Radius darüber nichts Specielles hinzuzufügen für nöthig erachtet, und nur bemerkt, dass die Blätter wegen ihres Gehalts an lieblich riechendem ätherischen Oel und an Gerbsäure von denen der Santolina sehr wesentlich verschieden wären. Inzwischen besitzen die Blätter der in Spanien einheimischen Santolina rosmarinifolia, so wie der in südlichen Ländern von Europa wachsenden Santolina Chamacyparissus (welche Radius als unter dem Namen „Spanische Rosmarinblätter" gebräuchlich erwähnt, und namentlich der in Aegypten wachsenden S. fragrantissima einen stark aromatischen Geruch, aber während die Blätter von Rosmarinus officinalis ganzrandig und am Rande nach unten umgebogen sind, sind die Blätter der S. rosmarinifolia und chamaecyparissus viel schmaler, linienförmig, und die der ersteren am Rande mit zahlreichen kleinen *Höckern* besetzt und die der letzteren *vierreihig* gezähnt.

Radius begreift nicht, wie diese Substitution sich hat einschleichen können, aber er findet die Ursache davon in dem Man-

gel an Kenntnissen bei Droguisten, Apothekern und Aerzten in der Botanik oder auch an Interesse für dieselbe, namentlich bei den letzteren und, nachdem er dann noch erwähnt, wie ihm Folia Pyrolae rotundifoliae anstatt F. Pyrolae umbellatae, Fibrilli Veratri albi anstatt Radix Veratri viridis, Folia Stramonii anstatt Folia Belladonnae, Fructus Conii maculati anstatt Semen Hyoscyami etc. vorgekommen seyen, fordert er zu einem ernsten Studium der Botanik und Waarenkunde auf, und weist sehr richtig auch bei Medicinern die landläufig gewordene Entschuldigung zurück, dass ihnen dazu auf Universitäten keine Zeit übrig bliebe.

Gehe in Dresden (a. a. O. S. 81) knüpft daran die Bemerkung, dass er echte Rosmarinblätter aus dem südlichen Frankreich zu beziehen gesucht, aber nur die Blätter der Santolina rosmarinifolia dafür bekommen habe, in Folge dessen der richtige Begriff von den echten Blättern auch in Frankreich abhanden gekommen seyn scheine. Seiner Ansicht nach muss die Santolina rosmarinifolia in Dalmatien eine sehr häufige Pflanze seyn, indem daher kommende Packungen häufig damit gemacht seyen, wozu man sonst Moos und Stroh verwende, so dass sie dadurch umsonst weit verbreitet werde.

Solaneae. Solaneen.

Hyoscyamus niger. Im Jahresberichte für 1863 S. 25 habe ich mitgetheilt, wie Donavan eine Tinctur aus den Blättern dieser Pflanze ganz unwirksam gefunden haben wollte, mochten die Blätter von der ein- oder zweijährigen Pflanze gesammelt worden seyn, mochten sie von wildwachsenden oder in Gärten cultivirten Pflanzen herrühren und frisch oder getrocknet für die Tinctur angewandt werden, so dass er die der Pflanze beigelegten narkotischen Wirkungen in Frage stellen zu müssen glaubte, es sey denn, dass sie in anderen Ländern mehr Hyoscyamin ausbilde, als wie in England.

Dieses Urtheil nimmt derselbe nun (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 907) in Folge weiterer Nachforschuugen wieder zurück, indem er jetzt gefunden haben will, dass die damals angewandten Blätter von der *einjährigen* Pflanze hergerührt haben müssten, welche noch unwirksam seyen, während ihm nun die Blätter der *zweijährigen* Pflanze eine sehr wirksame Tinctur geliefert hätten. Donavan ist daher der Meinung, dass Pharmacopoeen diese Erfahrung in der Folge gehörig berücksichtigen und mithin die Blätter von der Pflanze erst im zweiten Jahre ihres Wachsthums einzusammeln vorschreiben müssten. Nach ihm soll man durch einen einfachen Versuch mit der Tinctur erfahren können, aus welchem Kraut dieselbe hergestellt worden ist, und zwar dadurch, dass man sie in Wasser tropft, worin die Tinctur von Blättern der zweijährigen Pflanze eine milchige Trübung hervorbringt, dagegen nicht die, welche aus Blättern der einjährigen Pflanze bereitet worden ist.

Es ist sehr rühmlich, wenn ein Autor seine so widersprechenden Angaben selbst reclamirt und die Ursache davon in der angeführten Art aufklärt.

Capsicum annuum. Die in den Früchten dieser Solanee, dem *spanischen Pfeffer*, von Felletár (Jahresb. für 1868 S. 70) erkannte aber nur erst unvollkommen characterisirte flüchtige Base scheint nach den Versuchen von Dragendorff (Untersuchungen des pharmac. Inst. zu Dorpat. Hft 1. S. 22) wirklich zu existiren, aber nicht Coniin zu seyn, wie F. vermuthete.

Dragendorff zog die zerkleinerten Früchte (30 Grammen) bei +30 bis 40° mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, verdunstete den Auszug zweckmässig, versetzte ihn dann mit Alkohol, filtrirte den dadurch entstandenen Niederschlag ab, destillirte von dem Filtrat den Alkohol völlig ab und filtrirte die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit. Die nun mit dieser sauren Flüssigkeit geschüttelten Ausziehemittel: Petroleumäther, Benzin und Chloroform entzogen derselben das hautröthende harzige *Capsicin*, was auch Amylalkohol that, der jedoch auch noch etwas Anderes auszog, aber alle 4 Lösungsmittel nahmen daraus keine organische Base auf. Wurde die saure Flüssigkeit nach dieser Behandlung mit Kalilauge alkalisch gemacht und nun mit Petroleumäther geschüttelt, so nahm derselbe daraus eine coniinartig riechende Base auf, von der bei dem Verdunsten des Petroleumäthers eine kleine Menge zurückblieb. Als ferner Dragendorff die Lösung in Petroleumäther auf einem mit Salzsäure befeuchteten Uhrglase verdunsten liess, so blieben kreuz- und dolchförmig, zuweilen auch würfel- und tetraederförmig krystallisirte Massen von dem salzsauren Salz der Base zurück, dessen Lösung durch Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismuthjodid, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumbijodat und Goldchlorid gefällt, aber durch Fröhde's Lösung von molybdänsaurem Natron in Schwefelsäure (Jahresb. für 1866 S. 261 und für 1868 S. 286) nicht gefärbt wurde. Eine verdünnte Lösung wurde durch Goldchlorid und Gerbsäure nicht gefällt.

Von Coniin unterscheidet sich diese Base durch die Krystallform ihres salzsauren Salzes und von Lobeliin durch ihr Verhalten gegen das Reagens von Fröhde.

Es bleibt nun also nur noch übrig, jene interessant erscheinende Base in grösserer Menge darzustellen und genauer chemisch zu studiren, wie hier für gerichtlich chemische Untersuchungen genügend geschehen ist.

Borragineae. Borragineen.

Alcanna tinctoria. Im Jahresberichte für 1866 S. 69 ist angegeben worden, wie Hirzel aus der Alcannawurzel das *Alcannin* im Grossen darstellt und dann in den Handel bringt. Böttger (Wittstein's Vierteljahresschrift XIX, 41) hatte darauf gefunden, dass man daraus ein

Reagenspapier für Alkalien und Säuren herstellen könne, welches weit empfindlicher sey, wie das jüngst ebenfalls von ihm (Jahresb. für 1867 S. 419) empfohlene aus den Blättern von Coleus Verschaffelti bereitete, wenn man jenes Alcannin in absolutem Alkohol auflöse und mit der nicht zu concentrirten Lösung dann Streifen von schwedischem Filtrirpapier tränke und nach dem Trocknen wohl verschlossen aufbewahre. Dieselben sollten dann prachtvoll roth seyn und nach dem Befeuchten durch die geringsten Mengen von *Alkalien* schön blau werden, so wie nach dieser Blaufärbung mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron durch *Säuren* wieder roth werden.

Enz (Wittstein's Vierteljahresschrift XIX, 282) hatte dann bald nachher diese Angabe bestätigt und die Selbstbereitung des dazu erforderlichen Alcannins in der Weise gelehrt, dass man die Alcannawurzel nur mit der 4fachen Gewichtsmenge Aether zu extrahiren, mit dem geklärten rubinrothen Auszuge die Streifen von schwedischem Filtrirpapier zu tränken und zu trocknen brauche, um schön rosafarbiges Papier zu haben, welches die genannten Eigenschaften im hohen Grade besitze.

Brandberg (Upsala Läkareförenings Förhandlingar VI, 280) hat nun, da ihm das Alcannin von Hirzel nicht zu Gebote stand, die Alcannawurzel sowohl mit 97procentigem Alkohol als auch mit Aether ausgezogen, mit beiden Auszügen Filtrirpapier getränkt, getrocknet und dann gefunden, dass das mit der Alkoholtinctur gefärbte Papier zu den erwähnten Reactionen ganz unbrauchbar ist, das mit der Aethertinctur gefärbte Papier dagegen diese Reactionen ziemlich gut zeige, aber in keiner mit dem Lacmuspapier vergleichbaren Empfindlichkeit.

Gentianeae. Gentianeen.

Sabattia angularis (Chironia angularis). Das in Amerika unter dem Namen *amerikanisches Tausendgüldenkraut* (Herba Chironiae angularis) officinelle blühende Kraut dieser Gentianee ist von Huneker (Americ. Journ. of Pharmacy. 4 Ser. I, 207) chemisch untersucht worden, und hat Derselbe darin denselben Bitterstoff gefunden, welchen Mehu (Jahresb. für 1866 S. 70 und für 1870 S. 92) in unserem deutschen „Erythraea Centaurium“ und in dem chilesischen „Chironia chilensis“ entdeckte und characterisirte, nämlich das

Erythrocentaurin. Er zog das blühende Kraut mit Wasser aus, verdunstete den Auszug angemessen und liess ihn dann sedimentiren. Nachdem das Abgesetzte dann abfiltrirt worden, versetzte er das Filtrat mit starkem Alkohol, bis dadurch kein Gummi etc. mehr abgeschieden wurde. Die Flüssigkeit wurde nun wieder filtrirt, das Filtrat zur Syrupconsistenz verdunstet, der syrupförmige Rückstand mit Aether wiederholt ausgezogen und die vereinigten Aether-Auszüge freiwillig verdunsten gelassen, wobei das Erythrocentaurin in kleinen nadelförmigen durchsichtigen Krystal-

len daraus anschoss, untermischt mit einer gelbfärbenden Materie, die er aber davon nicht weiter abschied, weil er fürchtete, dass er wegen der kleinen Menge alles verlieren würde. — Wollte man daher den Versuch mit einer grösseren Menge von dem Kraut anstellen, so könnte die weitere Reinigung nach Mehu's Vorschrift geschehen.

Die erhaltenen Krystalle schmeckten scharf bitter und an Taback erinnernd. Sie lösten sich in Wasser, Alkohol, Aether, alkalischen Laugen und in Säuren, aber nicht in fetten und flüchtigen Oelen. Dass sie wirklich das Erythrocentaurin waren, folgert Huneker daraus, dass die Sabattia dasselbe in einer eben so geringen Menge liefert, wie das Erythraea Centaurium, und dass die Krystalle im Sonnenlicht roth werden, durch Umkrystallisiren aber wieder farblos auftreten.

Ausser dem Erythrocentaurin hat Huneker in der Sabattia noch *Fett*, *Chlorophyll*, *Gummi*, *Eiweiss*, *Pektin*, *bitteres Extract*, Spuren von *flüchtigem Oel*, eine *organische Säure*, rothen *Farbstoff* und Salze gefunden.

Man könnte daher wohl vermuthen, dass das *Chiratin* in der Ophelia Chirata (Jahresb. für 1870 S. 91) vielleicht auch nur das Erythrocentaurin betrifft.

Strychneae. Strychneen.

Strychnos Potatorum. Der Same dieser Strychnee ist von Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 241) beschrieben worden. Dieselben waren 1870 unter dem Namen *Indian Gumnuts* im Hafen von New-York aus Ostindien importirt worden, ohne hier Käufer zu finden.

Wie wir schon lange wissen, macht dieser Same eine sehr merkwürdige Ausnahme von dem anderer Strychnosarten, indem die kirschgrosse Frucht des Str. Pot. davon nur einen einzigen einschliesst, der in der Form, den Bestandtheilen und Wirkungen durchaus abweicht. Er enthält weder Strychnin noch Brucin, wirkt nicht giftig, ist geschmacklos und enthält viel Schleim, so dass die Eingebornen ihn unter dem Namen *Tettan Cotta* ohne Nachtheil zum Klären von trübem Wasser anwenden können.

Nach Maisch ist der Same fast kugelig, aus 2 ungleich convexen Hälften bestehend, mit einer erhabenen Linie im äussersten Umkreis. Er hat eine schmutzig braungraue Farbe, $^3/_8$ bis $^1/_2$ Zoll im Durchmesser, und ist mit sehr kurzen dicht anliegenden Haaren besetzt. Die dünne und harte Schale schliesst einen hornartigen Eiweisskörper ein, der wie bei der Nux vomica eine kreisrunde Höhlung hat, worin der Embryo etwa $^1/_3$ des Durchmessers einnimmt. Das kurze Würzelchen ist cylindrisch, die Cotyledonen sind breit eiförmig und dreinervig. Ungeachtet der hornigen Beschaffenheit ist der Same doch leicht zu zerstampfen, aber schwer zu pulvern. Er hat weder Geruch noch Geschmack. Auch Maisch fand darin weder Strychnin noch Brucin, auch keine Gerbsäure, dagegen vielen Schleim, dessen schlüpfrige Lösung durch Alkohol,

Bleizucker und Eisenchlorid nicht gefällt wird. Dieser Schleim löst sich aber nicht wirklich im Wasser, sondern setzt sich daraus wieder ab und schliesst dabei in einem trüben Wasser die trübenden Substanzen ein. Bei dieser Gelegenheit hat Maisch auch den Samen von

Strychnos Tieuté Leschenault beschrieben und ihn eben so beschaffen gefunden, wie schon Spach angegeben hat, nur fand er sie nicht braun, wie dieser Autor, sondern gelbgrau. Derselbe hat viele Aehnlichkeit mit dem von Strychnus Nux vomica.

Coffeaceae. Coffeaceen.

Coffea arabica. Aus einem in der „Allgemeinen Zeitung vom März 1871" mitgetheilten Briefe vom Freiherrn v. Maltzan hat Buchner (dessen N. Repert. XX, 243) zu seiner Ueberraschung vernommen, dass man in der Heimath des Caffeestrauchs (Yemen in Arabien) die Samen desselben (Caffeebohnen) selbst nicht so, wie bei uns, als tägliches Genussmittel verbraucht, indem man denselben sogar fiebererregende Wirkungen zuschreibt, sondern nur aus den Fruchtschalen einen *Gischa* genannten Auszug bereitet und als für das dortige Klima geeignet trinkt. — Auf eine solche zweckmässige Verwendung hat auch schon Peckolt (Jahresb. für 1864 S. 61) hingewiesen, und verdienen die Vorschläge desselben darüber gewiss alle Beachtung, und werden sie bei den immer weiter steigenden Caffeepreisen auch wohl einmal finden, wenn Kaufleute nur erst ganze Früchte herbeischaffen und dann Wohlhabende in dem Gebrauch derselben den Aermeren vorangehen, um die schwer zu beseitigenden Vorurtheile der letzteren aufzuklären.

Cinchoneae. Cinchoneen.

Cinchona. Nach einer Mittheilung von Clarke (Pharmac. Journ. and Transact 3 Ser. I, 109) scheint die Pflanzung auf den Neilgherries in Ostindien zwei neue wichtige *Chinabäume* zu beherbergen, welche aus der Chinazone dahin gekommen und von Broughton benannt worden sind, nämlich

Cinchona mirabilis, deren Rinde die bewundernswerthe Quantität von 13,5 Procent Chinabasen und darunter über 9 Proc. krystallisirbares Chinin enthalten soll. Und

Cinchona pitayo, deren Rinde ebenfalls reich an Chinabasen seyn und in Peru in einer sehr hohen Region durch den Schnee hervorwachsen soll. — Diese Cinchona-Art scheint nicht die von Weddell (Jahresb. für 1964 S. 78) aufgestellte „Cinchona pitayensis" zu seyn und damit also nicht verwechselt werden zu dürfen.

Clarke hat diese beiden Cinchona-Arten auch in die Plantagen von Bengalen eingeführt, aber noch keine weitere Angaben darüber gemacht.

Cinchona Calisaya hybrida nennt De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 p. 161 u. 203) gewiss sehr

zweckmässig den in den Plantagen auf Java zum Vorschein gekommenen Chinabaum, welcher nun wohl entschieden als ein Bastard-Erzeugniss angesehen werden muss von der Cinchona Calisaya als Mutter und entweder nach De Vrij von Cinchona Pahudiana oder nach Oudemans von Cinchona scrobiculata als Vater, worüber des letzteren Erfahrungen nachher specieller mitgetheilt vorkommen. Die Synonymen dieses Baums, dessen wahre Bedeutung zu enträthseln so viele Schwierigkeiten und Befehdungen hervorgerufen hat, würden dann seyn: *Cinchona Calisaya dubia* und *Cinchona Hasskarliana* Miq.

Inzwischen hat De Vrij (a. a. O. p. 161) noch einmal verschiedene Bedenken, welche in einem officinellen Bericht über die Plantagen auf Java an den Gouverneur wegen Anerkennung der Hybridität von Cinchona Calisaya erhoben worden waren, mit mehreren guten Gründen zu beseitigen gesucht, wie es scheint zu einer Zeit, wo ihm Oudemans Erfahrungen noch nicht bekannt waren, wenigstens hat er dieselben bis jetzt noch nicht erwähnt.

Cinchona Pahudiana. Ueber diese Cinchona-Art, welche in den Chinaplantagen auf Java von Anfang an, wie in den vorhergehenden Jahresberichten immer mitgetheilt worden ist, eine bedeutende und heftige Streitigkeiten veranlassende Rolle gespielt hat und schliesslich damit endete, dass die Colonial-Minister Uhlenbeck 1862 und darauf V. Eck 1863 sie für einen Brennholzbaum erklärten und dann Befehl zum Ausrotten derselben in den Plantagen aussprachen (woraus sich erklärt, was ich nachher über sie bei dem jetzigen Bestand der Chinaplantagen auf Java anführen werde), hat Howard (Pharmac. Journal and Transact. 3 Ser. I, 441) interessante historische Mittheilungen gemacht, hauptsächlich um entschieden darzulegen, dass er an dem Schicksal dieses Chinabaums auf Java und an den darüber entstandenen Streitigkeiten durchaus keinen directen Antheil genommen, sondern den Baum wohl botanisch bestimmt und sein Urtheil über den Werth desselben ausschliesslich nach gründlicher botanischer und chemischer Erforschung ausgesprochen, aber dabei stets eine ganz unpartheiische Stellung bewahrt habe, und dass also die Anschuldigungen, welche Miquel in seine Abhandlung über die javanischen Chinabäume (Jahresb. für 1870 S. 102) eingefügt habe, völlig ungerecht seyen. Im Uebrigen beharrt Howard in Folge der neueren Erfahrungen, die über diesen Baum auf Java wie in Ostindien sowohl in botanischer Beziehung als auch in Betreff des Gehalts an Chinabasen gemacht worden sind, bei der schon in seiner „Nueva Quinologia“ ausgesprochenen Ansicht, einerseits dass der Baum wirklich eine eigne Species sey und nicht nach Miquel mit der Cinchona Carabayensis Wedd. identificirt werden dürfe, und *anderseits* dass die Rinde desselben keine lohnende Quelle für die Fabrikation von Chinin betreffe, der geringe Gehalt an denselben darin aber in der Art durch andere ähnlich wirkende Chinabasen so ersetzt sey, um in Apotheken als eine gute *China fusca* verwendet werden zu können.

Cultur der Chinabäume. Die Nachrichten über den Erfolg der bekanntlich seit 1851 angelegten Cinchona-Pflanzungen und über die dadurch in anderen hierfür günstig erscheinenden Ländern angeregten Versuche mehren sich in der Weise, dass ich, um diesen Jahresbericht damit nicht zu sehr zu überladen, nur solche Verhältnisse referiren werde, welche einen genügenden Einblick in die Leistungen der eben so schwierigen und kostbaren wie wichtigen Unternehmungen gewähren. Ueber die Erweiterung, welche die Regierungs-Pflanzungen

1. in *Holländisch-Indien* (Java) erfahren, gibt die folgende aus der „Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1870 p. 361 und 1871 p. 33 u. 321" entlehnte Uebersicht, welche sich an die im vorigen Jahresbericht S. 116 anschliesst, einen erfreulichen Begriff. Nach den authentischen Berichten von v. Gorkom sind nämlich von den cultivirten Cinchona-Arten *auf allen Stufen der Entwickelung* vorhanden gewesen am Ende

	Juny 1870	Sept. 1870	Juny 1871
Cinchona Calisaya / Cinchona Hasskarliana	1100983	1100858	1239808
Cinchona succirubra / Cinchona caloptera	152782	161978	173510
Cinchona officinalis	222904	251489	286371
Cinchona lancifolia	43227	43777	48527
Cinchona micrantha	620	640	878
	1520516	1558742	1749085

Unter den Worten „auf allen Stufen der Entwickelung" sind eben dem Ei entschlüpfte bis gegen 20 Jahr alte Bäume in der Art zu verstehen, dass die Anzahl der ältesten am geringsten ist und dann allmälig bis zu den jüngsten in dem Maasse zunimmt, wie alljährlich unverhältnissmässig steigend immer mehr Exemplare erzielt werden. So hat sich im Laufe des hier vorliegenden einen Jahres die Anzahl der Chinabäume allein um 228569 Stück vermehrt. In dieser Summe sind aber die Pflänzlinge nicht mit begriffen, welche zur Errichtung von Pflanzungen an Privat-Unternehmer in Krawang, Buitenzorg und Preang mit günstigen Erfolgen abgegeben wurden, so wie auch nicht die grosse Anzahl von der Cinchona Pahudiana, wovon Miquel (Jahresb. für 1870 S. 108 u. 116) unter dem unverdienten Namen C. Carabayensis noch über 900000 Exemplare hinzurechnete, weil sie in der Art vernachlässigt worden ist, dass in ihrer wegen ganz ungeeigneter Verhältnisse seit 1865 verlassenen Anpflanzung *Telaga-Patengan* schon Ende 1870 kein lebendes Exemplar mehr aufzufinden war, und dass auch die älteren Pflanzungen in dichten Wäldern der übrigen Etablissements wohl noch Tausende von lebenden Exemplaren beherbergen, die aber eine so kümmerliche Entwickelung zeigen, dass sie in der Folge keine erhebliche Quelle für Chinarinden zu bleiben versprechen.

Ueber die Bedeutung der in obiger Uebersicht aufgeführten Cinchona Hasskarliana ist S. 59 dieses Berichts ein Weiteres referirt worden, und über die der Cinchona caloptera ist im vorigen Jahresberichte S. 105 genaue Aufklärung zu finden.

Nach den vorhin citirten Berichten von v. Gorkom wird die Gewinnung der Chinarinden sorgfältig fortgesetzt und sind bereits im Jahr 1870 schon über 8000 Pfund von derselben aus allen Pflanzungen exportirt worden. Aus einer der Proben der Rinde von der Cinchona Calisaya will Gunning sogar 10 Procent (!) Chinabasen erhalten haben, und aus der Rinde dreijähriger Exemplare derselben Cinchona-Art hat Moens 3 Procent reines Chinin dargestellt. Solche Resultate sind weit entfernt von denen der Prüfungen der im vorigen Jahresberichte S. 117 erwähnten ersten Sendung von etwa 932 Pfund javanischer Chinarinden. Dieselben sind in Amsterdam theils zu Prüfungen auf ihren Handelswerth (deren Resultate bereits daselbst schon mitgetheilt wurden und denen ich nachher noch neue von De Vrij anzuschliessen habe) abgegeben und grösstentheils in kleineren Portionen an Pharmacognosten für ihre Sammlungen, an Chinin-Fabrikanten und Chemiker das Pfund zu 1 bis 1½ Holländischen Gulden (à 16⅔ Sgr.) verkauft worden, und sollen A. D'Ally und Zonen in Amsterdam daraus auch ein ausgezeichnetes schwefelsaures Chinin gewonnen haben. Eine zweckmässig geregelte Ausbeutung der Cinchonen-Plantagen hat jedoch aus mehreren in der Natur der Sache liegenden Gründen noch nicht eingeführt werden können, und sollen wir uns daher nicht darüber wundern, dass die bereits ausgeführten javanischen Chinarinden noch keine befriedigende Vergleichung mit den südamerikanischen Rinden hätten bestehen können, und man hofft sehr, dass in der Folge die Sendungen immer besser und befriedigender ausfallen würden.

Es ist ferner sehr begreiflich, dass bei der Gewinnung und Sortirung der Rinden zur Exportation ein nicht unerheblicher versendungsunfähiger Abfall stattfindet und, nachdem sich dieser bedeutend angehäuft hatte, musste natürlich die Frage entstehen, ob und wie derselbe wohl zu verwerthen sey. Zur Lösung dieser Frage war dann Moens (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1870 p. 323) aufgefordert worden, und hat Derselbe diese Aufgabe anscheinend auch mit sehr gutem Erfolg dadurch erfüllt, dass er eine einfache Bereitung eines Präparats daraus ermittelte, welches er *Quinium* nennt und welches dem *Chinium* (Panchrestum Chinae) von Bouchardat & Delondre an die Seite zu stellen ist. Therapeutische Anwendungen desselben von Dr. Luchtmans haben sehr ermuthigende Resultate ergeben. Die fabrikmässige Bereitung dieses Präparats ist zwar in dem Reichs-Laboratorium zu Weltevreden (Batavia) nicht gewürdigt, aber anderseitig mit befriedigenden Resultaten in die Hand genommen worden. Bis auf Weiteres beabsichtigt man, dieses Präparat nicht in den Handel zu bringen, sondern auf Java selbst zu verbrauchen und so weit, wie zulässig, obligatorisch zu machen. Die ausführ-

liche Abhandlung darüber von Moens hat Hasskarl aus dem Holländischen übersetzt und in dem „Pharmaceutischen Central-Anzeiger für Deutschland, Oesterreich und die Schweiz 1871 Nr. 13, 16, 20 u. 22" mitgetheilt, und werde ich weiter unten in der Pharmacie unter dem Prädicat *Quinium* aus der umfangreichen Arbeit das Wesentliche referiren.

Handelssorten von Chinarinden aus Holländisch-Indien. Im vorigen Jahresberichte S. 117—122 ist mitgetheilt worden, dass aus den Plantagen auf Java bereits 4 Sorten von Chinarinden nach Europa gekommen waren, welche dann gleich von Gunning und Jobst auf ihren Werth (Gehalt an Chinabasen) mit ungleichen und zum Theil etwas ungünstigen Resultaten geprüft und von Henkel pharmacognostisch und mikroscopisch untersucht und beschrieben wurden, und deren Abstammung beim Exportiren nicht angegeben worden war.

Aus den dann von v. Gorkom (Director der Pflanzungen auf Java) eingezogenen und von Oudemans in der S. 4 sub 37 angezeigten Broschüre mitgetheilten Nachrichten folgt nun entscheidend, dass Henkel durch seine Untersuchung zu einer ganz unrichtigen Ansicht über den Ursprung dieser 5 Sorten gekommen war, indem die *Sorten* Nr. 1 und 4 wirklich von der *Cinchona Calisaya* Wedd., die Sorten Nr. 2 und 3 von der damals noch fraglichen *Cinchona Hasskarliana* Miq. (wie Ref. — Jahresb. für 1870 S. 122 — vermuthete) und die Sorte Nr. 5 von der *Cinchona Pahudiana* How. gewonnen worden sind.

Oudemans hat ferner durch seine genauen und in der bezeichneten Broschüre niedergelegten mikroskopischen Studien klar nachgewiesen, dass

a) der Bast der Rinde von der auf Java cultivirten Cinchona Calisaya völlig denselben anatomischen Bau besitzt wie der von diesem Chinabaum in der natürlichen Heimath, in jenem Bau mithin durch die Cultur desselben keine Veränderung vorgeht.

b) Der Bast der Rinde von der Cinchona Pahudiana anatomisch wirklich so beschaffen ist, wie ihn Howard, Phoebus und Flückiger beschrieben haben.

c) Der Bast der Rinde von der fraglichen Cinchona Hasskarliana Miq. im anatomischen Bau eine Mittelbildung zwischen dem von der Cinchona Calisaya Wedd. und der Cinchona scrobiculata Humb. & Bonpl. darbietet.

Hierdurch bekommt De Vrij's Behauptung (Jahresb. für 1870 S. 105), zufolge welcher die Cinchona Hasskarliana ein Bastard-Erzeugniss von der Cinchona Pahudiana (als Vater) und von der Cinchona Calisaya (als Mutter) seyn soll, offenbar eine neue Stütze, aber aus Oudemans' Nachweisungen wird es nun wahrscheinlicher, dass sie vielmehr ein Bastard-Product von der Cinchona Calisaya und der Cinchona scrobiculata seyn dürfte.

Endlich so weist Oudemans durch seine mikroscopischen Forschungen wohl ganz entschieden nach, dass die *Milchsaftor-*

gane (Milchsaftzellen, Milchsaftgefässe, Saftröhren, Saftfasern) der Chinarinden in dem Rindenparenchym und in dem Mark entstehen und dann durch Verschmelzen über einander gelagerter Zellen in der Länge zunehmen (vgl. Vogl: Jahresb. für 1869 S. 75).

De Vrij (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 p. 193—205) hat ferner nicht allein den von Oudemans vorhin für die 5 Handelssorten javanischer Chinarinden angegebenen Ursprung völlig gleichlautend vorgelegt, sondern auch noch specieller die Pflanzungen auf Java hinzugefügt, aus denen sie für den Export entnommen worden waren, und die Resultate seiner Analysen dieser 5 Rindensorten daran geschlossen, wie ich sie nun folgen lasse, nur will zur Vergleichung die Rinde Nr. 4 wegen ihres gleichen Ursprungs gleich der Nr. 1 anschliessen:

Nr. I. *Java-Königschina* von der *Cinchona Calisaya* Wedd. aus der Pflanzung auf *Tangkoeban Prahoe.* Aus dieser Chinarinde bekam De Vrij in Summa 3,21 Proc. Chinabasen. Dieselben zeigten in Schwefelsäure aufgelöst eine Rotation um 96° nach Rechts und waren über die Hälfte in Aether auflöslich, aber darum wiesen sie doch durch Erzeugung von schwefelsaurem Jodchinin (Herapathit) nur 0,185 Procent Chinin für die Rinde aus. Die grösste Menge des in Aether löslichen Theils der Basen war eine amorphe Base, welche für Chininfabriken keinen Werth hat und in denselben mit in das schliesslich auszufällende Chinoidin übergeht. Im Uebrigen zeigten sich in den 3,21 Procent Basen noch Cinchonin und Chinidin. Diese Chinarinde enthielt auch noch 0,105 Proc. Chinovasäure. (Ueber die Bedeutung des erwähnten Herapathits werde ich nachher noch eine von De Vrij an einem anderen Orte geäusserte Bemerkung mittheilen.)

Nr. IV. *Java-Königschina* von ebenfalls der *Cinchona Calisaya* Wedd., aber aus der Pflanzung auf dem *Malabar.* Dieselbe lieferte in Summa nur 2,47 Proc. Chinabasen, deren Lösung in Schwefelsäure eine Rotation um 20° nach Rechts zeigte und, wiewohl sich davon verhältnissmässig weniger wie bei Nr. I in Aether löste, so wiesen sie doch durch Erzeugung von Herapathit und Berechnung nach demselben einen grösseren Gehalt an Chinin aus, nämlich 0,681 Proc. für die Rinde. Im Uebrigen enthielt das Gemisch der Basen sowohl Cinchonin und Chinidin als auch die erwähnte amorphe Base, und die Rinde 0,091 Procent Chinovasäure.

Nr. II & III. *Java-Königschina* von der *Cinchona Calisaya hybrida* (S. 58 d. B.), die erstere aus der Pflanzung auf *Tangkoeban Prahoe* und die letztere aus der Pflanzung auf dem *Malabar.* Diese beiden Rinden gaben in Summa 3,125 Procent Chinabasen, deren Lösung in Schwefelsäure eine Rotation um 50°,2 nach Links auswiesen und, wiewohl sie sich verhältnissmässig weniger wie die in Nr. 1 und 4 in Aether auflösten, doch viel mehr Chinin enthielten, dessen Gehalt durch Bildung von Herapathit und Berechnung nach demselben, nämlich zu 1,113 Procent für die Rinde gefunden wurde. Im Uebrigen zeigten die Chinabasen einen Gehalt an Cinchonin, Cinchonidin, Chinidin und der amorphen Chi-

nabase, von der letzteren etwas weniger wie bei Nr. 1. Die Menge der Chinovasäure in der Rinde betrug 0,18 Procent.

Nr. V. *Braune Java-China* von der *Cinchona Pahudiana* aus der Pflanzung auf dem *Tangkoeban-Prahoe*. Dieselbe wies einen summarischen Gehalt von nur 1 Procent Chinabasen aus, deren Lösung in Schwefelsäure eine Rotation um 138° nach Links besass, und von denen sich die grösste Hälfte in Aether auflöste, in welcher wiederum durch Erzeugung und Berechnung von Herapathit 0,181 Proc. Chinin für die Rinde erkannt wurden. Die übrigen Basen betrafen Cinchonidin und die amorphe Chinabase, während Cinchonin mit Sicherheit darin nicht nachgewiesen werden konnte.

An diese Resultate reiht nun De Vrij verschiedene Betrachtungen. So findet er zunächst darin, dass die Rinde sub Nr. 2 und 3 von der Cinchona Calisaya hybrida gleichzeitig Chinidin und Cinchonidin enthält, während in der Rinde von der Cinchona Calisaya Wedd. fast immer Chinidin und in der von Cinchona Pahudiana durchschnittlich Cinchonidin vorkommt, einen Beweis für seine Ansicht, dass die Cinchona Calisaya hybrida ein Bastard-Erzeugniss von den beiden letzteren Cinchona-Arten sey.

Dann hebt De Vrij hervor, dass seine Resultate mit denen von Jobst (Jahresb. für 1870 S. 118 u. 119) in merkwürdiger Weise übereinstimmen, und dass er sich auch dem von Diesem über den Werth dieser Rinden aufgestelltem Urtheil vollkommen anschliesse.

Und schliesslich macht er darauf aufmerksam, dass auf Java die Rinde von der Cinchona Pahudiana wohl weniger Chinabasen in Summa ausweise, wie die der Cinchona Calisaya Wedd., dass sie aber einen fast eben so grossen Gehalt (0,181 Proc.) an wahren Chinin wie diese (0,185 Proc.) besitze.

Während also die Cinchona Calisaya Wedd. auf Java nach Oudemans in ihrer Rinde die natürliche anatomische Beschaffenheit bewahrt, so degenerirt sie doch ganz unerwartet in der Erzeugung von Chinabasen in der Art, dass ihre Rinde wegen des so geringfügigen Gehalts an wahren Chinin die südamerikanische Königschina wenigstens für Chinafabriken nicht ersetzen kann, und für diese wahrscheinlich nicht angekauft werden dürfte, zumal ja viele andere sehr billige südamerikanische Chinarinden existiren, welche viel mehr Chinin enthalten. Selbst kommt ihr in Gehalt an wahren Chinin die so vielfach verachtete Rinde von der Cinchona Pahudiana ungefähr gleich. Die Resultate von Gunning (Jahresb. für 1870 S. 118 u. 134) haben zwar ziemlich befriedigende Resultate ergeben, denen aber die übereinstimmend unbefriedigenden Ergebnisse von Jobst und De Vrij gegenüber stehen, obschon alle 3 Chemiker ihre Versuche mit Rinden aus einerlei Quelle anstellten, so dass sich diese Differenz nur mit der Annahme erklären lassen dürfte, dass einige Rindenstücke ungleich mehr Chinin wie andere enthielten, oder dass ungleich richtige Methoden zur Prüfung angewandt wurden.

Jedenfalls bewahrt die Cinchona Calisaya die ihr in der südamerikanischen Heimath naturgemässe reichliche Production von wahrem Chinin nicht in den Pflanzungen auf Java, und ähnlich abweichend zeigt sie sich auch, wie nachher vorkommen wird, in den englisch-indischen Etablissements, und wollen wir hoffen und wünschen, dass sie dort wie hier sich noch einmal besser gestalten möge.

Zu demselben Resultat wie De Vry ist auch Dr. Simpson (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1870 p. 170) unter der Leitung desselben nach der Untersuchungsmethode mit Hülfe eines Polaristrobometer, welche weiter unten besprochen werden wird, bei einigen anderen javanischen Rindenproben gekommen, indem er erhielt

a) aus einer *Stammrinde* von der Cinchona Calisaya 1,356 Proc. Chinabasen, deren Lösung um 160°,5 nach Rechts rotirte, und welche zufolge einer chemischen Prüfung grösstentheils aus Chinidin bestanden.

b) aus einer *Astrinde* von der Cinchona Calisaya nur 0,84 Proc. Chinabasen, deren Lösung um 140°,58 nach Rechts rotirte, in Folge dessen Chinidin als Hauptbestandtheil davon erscheint.

c) aus der *Wurzelrinde* von der Cinchona Pahudiana 1,513 Proc. Chinabasen, deren Lösung um 26°,35 nach Links rotirte.

2. In *Britisch-Indien* hat die Cultur der Chinabäume allen neueren Nachrichten zufolge (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 172) eine Ausdehnung und Bedeutung gewonnen, dass sie, wenigstens in den Etablissements bei Ootacamund auf dem Neilgherries, auf Ceylon und bei Darjeeling in Bengalen, als eine dauernd vortheilhafte Thatsache angesehen werden kann, und dass sie den mehrere Jahre früher in Holländisch-Indien (Java) angefangenen Pflanzungen in mancher Beziehung vorangeeilt erscheint.

Diesen Aufschwung verdankt sie ohne Zweifel nicht allein dem wichtigen Umstande, dass man gleich von Vorne herein die werthvollsten Chinabäume anzubauen und dabei die auf Java gemachten Erfahrungen zu verwerthen Gelegenheit hatte, sondern auch den günstigeren natürlichen Verhältnissen für die Entwickelung der Chinabäume an den gewählten Localitäten, in Folge dessen sie hier besser fortkommen und reicher an Chinabasen werden. Den Haupthalt scheinen diese Pflanzungen bis auf Weiteres in der Cinchona succirubra zu besitzen, welcher Chinabaum nicht allein darin vortrefflich gedeiht, sondern in seiner Rinde auch reichlich Chinabasen erzeugt, daher man ihn auch bisher mit der grössten Sorgfalt zu vermehren und durch Decortication unter Moosbedeckung (Jahresb. für 1867 S. 82 und 1868 S. 75) an Chinabasen noch reicher zu erzielen gestrebt hat. Ihm gleichkommen und selbst übertreffen könnten demnächst vielleicht noch einmal Cinchona mirabilis und C. pitayo, worüber S. 58 d. Ber. eine kurze Nachweisung vorliegt, sowie Cinchona officinalis und Cinchona micrantha (Jahresb. für 1867 S. 84), wenn diese 4 Chinabäume, de-

ren Anzahl im Verhältniss zu der Cinchona succirubra noch sehr gering ist, in Zukunft sich ebenso wie diese C. succirubra fortpflanzungsfähig zeigen würden und dabei in ihren Rinden den Gehalt an Chinabasen bewahrten, wie er bis jetzt darin gefunden worden ist. In der Rinde der Cinchona officinalis hatte Howard (am angef. O.) schon früher so viel Chinabasen gefunden, dass er sie sorgfältig zu cultiviren empfahl, und jetzt (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 363) hat Broughton darin sogar 11,4 Proc. Chinabasen gefunden, welche aus 9,75 Chinin (!) und 1,65 anderen Basen bestanden. Diese folglich so werthvolle Cinchona-Art soll übrigens nach anderseitigen Angaben sehr zu Degenerationen und Bastard-Erzeugnissen geneigt seyn. Dagegen scheinen sich hier die Cinchona Pahudiana und unerwartet auch die Cinchona Calisaya nicht viel besser wie auf Java entwickeln zu wollen, so dass Howard (Jahresb. für 1867 S. 81) von einer besonderen Berücksichtigung dieser beiden Chinabäume in den Plantagen schon längst abgerathen hat, was auffallen muss, da die Cinchona Calisaya bekanntlich unter den Chinabäumen in der natürlichen Heimath doch eine so hervorragende Rolle spielt. Ob sich die Cinchona lancifolia, welche ebenfalls in der Chinazone eine sehr werthvolle Rinde liefert, in den Plantagen besser entwickelt, als wie sie sich darin früher (Jahresb. für 1867 S. 84) ziemlich werthlos erwies, scheint nicht wieder untersucht worden zu seyn.

Aus dem im vorigen Jahresberichte S. 5 sub Nr. 40 angezeigten aus actenmässigen Berichten über den Zustand und die Erfolge der Cinchona-Etablissements in Englisch-Indien zusammengesetzten Blaubuche hat ferner Flückiger (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVI, 193—208) einen freien Auszug verfasst und mitgetheilt. Die Mittheilungen darin stimmen jedoch mit denen, wie sie in den vorhergehenden Jahresberichten aus anderen Quellen entnommen nach und nach gemacht worden sind, so überein, dass ich hier auf diese interessante Zusammenstellung hinweisen kann.

Aus den mit den Rinden der Chinabäume in den englisch-indischen Etablissements ausgeführten chemischen Analysen scheint man im Allgemeinen als sehr merkwürdig folgern zu dürfen, dass sie neben ihren übrigen Chinabasen relativ viel Cinchonidin und nur wenig oder kein Chinidin, die Rinde der Chinabäume in den Pflanzungen auf Java dagegen umgekehrt relativ viel Chinidin und wenig oder kein Cinchonidin enthalten.

Howard (Pharmaceutical Journal and Transact. 3 Ser. II, 361) hat aus der Pflanzung bei Ootacamund auf den

Neilgherries (Madras) unverletzte, aus Wurzeln, Stamm, Zweigen und Blättern bestehende Exemplare von der Cinchona succirubra und der Cinchona officinalis im nicht mehr lebenden Zustande zugesandt bekommen und beschrieben.

Die Cinchona succirubra war erst 4½ Jahr alt, zeigte aber doch schon einen 10 Fuss hohen Stamm und darauf eine zwischen 6 und 12 Zoll hohe jüngere saftige Vegetation. Der Stamm hatte an der Basis 20 Zoll im Umfange, oben dagegen nur 2 Zoll. Die

gesammte Wurzel wog 8 Pfund, der Stamm 12 Pfund 8 Unzen, die Aeste 4 Pfund 8 Unzen und die kleinen Zweige 3 Pfund 12 Unzen, das gesammte Exemplar folglich 28 Pfund 12 Unzen.

Die Cinchona officinalis war erst 5 Jahr alt, zeigte aber doch schon einen 9 Fuss und 3 Zoll hohen Stamm und darauf eine weniger jugendliche Vegetation. Der Stamm hatte an der Basis einen Umfang von 11 Zoll und oben nur 1 Zoll. Die Wurzeln daran wogen 3 Pfund 8 Unzen, der Stamm 5 Pfund 12 Unzen und die Zweige 13 Unzen, das gesammte Exemplar folglich 10 Pfund 1 Unze. Im Ansehen hatte dieses Exemplar grosse Aehnlichkeit mit der Cinchona Uritusinga in Südamerika, welche Hooker mit der C. officinalis vereinigt hat.

Hierdurch erhalten wir einen Begriff von der im Allgemeinen ausserordentlich raschen, aber je nach der Species in den Dimensionen sehr ungleichen Entwickelung der Chinabäume.

Durch diese Sendung hatte Howard auch sehr gute Gelegenheit, eine auffallende Angabe von Broughton zu prüfen, nach welcher Chinin und Cinchonin in den Chinarinden in wenig Wochen verschwinden sollten, wenn sie an dem Stamm und Zweigen der aus irgend einer Ursache abgestorbenen Chinabäume sitzen bleibe und daran austrockne. Diese Angabe fand Howard aber nicht bestätigt, denn als er die trockne Rinde von dem Stamm des erhaltenen Exemplars von der Cinchona succirubra ablöste und sie untersuchte, bekam er daraus 3,54 Proc. Chinabasen, wovon 0,82 reines Chinin waren und die übrigen 2,72 aus Cinchonidin und Cinchonin bestanden. Die Rinde an der Wurzel dieses Exemplars war so dünn und haftete so fest an dem Holz, dass Howard sie nicht prüfte. Die Untersuchung des Stammholzes ergab ein ähnliches Resultat, wie er früher bei dem Holz des südamerikanischen Chinabaums erhalten hatte.

Unter der Leitung von De Vry hat Dr. Simpson (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 S. 170) zwei Chinarinden von Ootacamund nach der unten besprochenen Methode unter Beihülfe eines Polaristrobometer auf ihren Gehalt an Chinabasen untersucht und er bekam

a) aus der zum dritten Male unter Moosbedeckung regenerirten Stammrinde von der *Cinchona succirubra* 9,11 Proc. Chinabasen, deren Lösung um 55°,5 nach Links rotirte, und welche aus Chinin, Cinchonidin (welche beiden Basen nach Links rotiren), Cinchonin und einer amorphen Chinabase bestanden. Der in Aether unlösliche Theil davon rotirte um 19°,8 nach Links.

b) aus der zum ersten Male unter Moosbedeckung regenerirten Stammrinde von der *Cinchona officinalis* 8,07 Procent Chinabasen, deren Lösung um 139°,49 nach Links rotirte, welche sich fast ganz in Aether auflösten, und wovon etwa die Hälfte reines Chinin war.

Die erste Sendung von China aus den Neilgherries betraf bekanntlich die Rinde von der Cinchona succirubra, deren Varietäten von De Vry (Jahresb. f. 1869 S. 72) untersucht worden sind.

Seitdem dürften daher wohl noch neue Sendungen auf den Londoner Markt angekommen seyn, über deren Beschaffenheit Ref. aber noch keine Kunde erhalten hat.

Inzwischen hat Broughton, anscheinend auf Grund der in den Jahresberichten für 1867 S. 85 und für 1870 S. 123 mitgetheilten Erfahrungen über die leichtere Isolirung der Chinabasen aus frischen Chinarinden und der analogen Wirkungen aller wahren Chinabasen, in einer vielleicht gleichen Weise, wie Bouchardat & Delondre (Jahresb. für 1856 S. 42 und für 1859 S. 121) ihr *Chinium* bereiteten, ein *Quinium* an Ort und Stelle im Grossen darzustellen eingeführt, ein Präparat, welches alle Chinabasen in der relativen Menge nahe zu, aber nicht völlig, rein umfassen soll, wie sie in den frisch abgeschälten Chinarinden enthalten sind. Man wird dazu wohl nicht gut verkäufliche unansehnliche Stücke, Bruch etc. verwenden, um so Alles möglichst zu verwerthen, und der denselben zu Grunde liegende Zweck scheint darin zu bestehen, um damit ein billiges Surrogat für Chininum sulphuricum einzuführen, und auch wohl um den Chininfabriken ein wegen des Transports billigeres und zu reinem schwefelsauren Chinin leichter zu verarbeitendes Material, wie die Rinden selbst, zur Disposition zu stellen, indem man aus den Culturrinden wohl schwefelsaures Chinin herstellen kann, aber anscheinend wegen des geringen Gehalts an Chinin und etwas grösserer Schwierigkeiten nicht so vortheilhaft, wie aus den südamerikanischen Chinarinden, auf welche letztere Verwendung die Producenten der Culturrinden doch wohl jedenfalls eine besondere Rücksicht zu nehmen haben, wenn Production und Absatz möglichst immer gleichen Schritt halten sollen, denn die Verwendung des Quiniums als directes Heilmittel dürfte, ungeachtet seiner wichtigen Bedeutung, neben dem reinen schwefelsauren Chinin, so lange dasselbe zu einem nicht übermässigen Preise zu Gebote steht, wenigstens in europäischen Ländern vielleicht nur eine ähnliche Rolle spielen, wie bekanntlich das Chinium von B. & D. und das in Fabriken als Nebenproduct abfallende Chinoidin immer nur vermocht haben.

Nach dem Verfahren von Broughton haben ferner Gammie und Biermann unter Aufsicht von Clarke (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 307) die Bereitung des *Quiniums* aus den Chinarinden der Cinchona-Pflanzungen zu Rungbee etc. bei *Darjeeling* in Bengalen im Grossen unternommen. Die *erste* Probe davon wurde von den Doctoren Brougham und Macnamara in den Hospitälern zu Calcutta ausgezeichnet wirksam befunden; eine *zweite* Probe wurde bei einer Analyse ebenfalls als sehr gut erkannt, aber in einer *dritten* Probe wurden 10,5 Proc. metallisches (?) Kupfer gefunden, dessen Hineinkommen unerklärlich blieb, aber (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 974) mit Recht grosse Aufregung hervorrief, so dass man z. B. sehr entrüstet frug: „Does the Gouvernement of India eat pickles?“ Ein solcher Vorfall ist der Einführung des neuen Präparats natürlich eher hinderlich wie förderlich, und dürfte er daher gewiss nicht

wieder vorkommen. Nach De Vry (Nieuw Tijdschrift voor the Pharmacie in Nederland 1871 p. 364) hat sich auch der Dr. Simpson als Civil-Surgeon in Patna (Bengalen) niedergelassen und will derselbe daselbst aus indischen Chinarinden nach dem von ihm erlernten (aber nicht mitgetheilten) Verfahren ein Quinium im Grossen bereiten, welches ein so reines Gemisch der in den Rinden überhaupt vorkommenden Chinabasen seyn soll, dass es nur 2 Procent fremder Substanzen einschliesst.

Für dieses so aus den Cultur-Chinarinden (Jahresb. für 1870 S. 120), sey es in Holländisch- (S. 61 d. Ber.) oder Englisch-Indien oder sonst wo, dargestelltes und vielleicht auch einmal in unserem Handel auftretendes Präparat wollen wir den angenommenen Namen *Quinium* beibehalten, um es von dem Chinium (Panchrestum Chinae) nach Bouchardat & Delondre zu unterscheiden. Denn wenn es auch, wie wahrscheinlich, in gleicher Weise bereitet wird, so ist das summarische und relative Verhältniss der darin mit einander vermischten Chinabasen doch wohl meist ein wesentlich anderes und wechselndes, wie es streng nach Vorschrift von B. & D. aus Natur-Chinarinden erzielt wird. Das Quinium selbst dürfte sich ausserdem wohl nicht immer gleich bleiben, sondern je nach dem oder den Chinabäumen, deren Rinden einzeln oder gemengt dazu angewandt werden, in seiner Mischung sehr veränderlich seyn. In Englisch-Indien scheint übrigens bis jetzt nur die Rinde von der Cinchona succirubra dazu gebraucht worden zu seyn. Jedenfalls wäre es sehr wünschenswerth, wenn man das Quinium aus jeder verschiedenen Rinde separat herstellen und nach derselben analysirt und bezeichnet in den Handel bringen wollte.

Nach dem neuesten Berichte von Clarke (Pharmac. Journal and Transact. 3 Ser. II, 305) war die Anzahl der an bleibende Stellen verpflanzten Exemplare in dem Etablissement zu Rungbee

von der Cinchona	succirubra:	officinalis:	Calisaya:
Am 31. März 1870	1,055100	406899	4000
„ 30. Septb. 1870	1,219715	440000	24000
„ 31. März 1871	1,233715	440000	33000,

zum Verpflanzen aber schon wieder 480000 junge Bäumchen von der Cinchona succirubra vorhanden; wieviel von den beiden anderen Species ist nicht angegeben worden (vrgl. Jahresb. f. 1870 S. 122).

Während der kalten Jahreszeit 1870/71 waren ferner von der Cinchona succirubra in dieser Pflanzung 12500 Pfund trockner Rinde gewonnen worden, wovon die dicksten Rindenstücke, etwa 5000 Pfund, nach London zum Verkauf exportirt und die übrigen 7500 Pfund zur Bereitung des Quiniums dort abgesetzt worden sind. 4 Bäume liefern durchschnittlich 1 Pfund trockner Rinde.

De Vry und unter seiner Leitung auch Dr. Simpson (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 p. 170) haben mehrere Chinarinden aus der Pflanzung zu Rungbee bei Darjeeling nach der weiter unten besprochenen Methode unter Beihülfe eines Polaristrobometers auf ihren Gehalt an Chinabasen geprüft, und hat De Vry erhalten:

a) aus der Stammrinde einer dreijährigen *Cinchona Calisaya* 3 Procent Chinabasen, deren Lösung um 120°,7 nach Rechts rotirte, und welche aus Cinchonin, Chinin, Cinchonidin und einer amorphen Chinabase zu bestehen scheinen. Der in Aether unlösliche Theil davon rotirte um 174°,34 nach Rechts. Daneben prüfte De Vry in dieser Weise zur Vergleichung eine Rinde von der Cinchona Calisaya aus Bolivia, die „Eastern Bolivianbark" des englischen Markts, und bekam daraus 4 Procent Chinabasen, deren Lösung um 138° nach Links rotirte.

b) aus der Stammrinde einer dreijährigen *Cinchona hybrida* (welche wahrscheinlich durch Kreuzung von der Cinchona Calisaya und C. officinalis entstanden war) 3,243 Procent Chinabasen, deren Lösung um 178° nach Links rotirte, und welche sich in so weit in Aether lösten, dass das Rotationsvermögen des darin unlöslichen Theils nicht gemessen werden konnte. Sie scheinen daher aus Chinin, Cinchonidin, der amorphen Chinabase und wenig Cinchonin zu bestehen.

c) aus der im October 1870 in London feilgebotenen und meist zu etwa 17 Sgr. à Pfund verkauften Stammrinde von der Cinchona succirubra 5,9 Procent Chinabasen, deren Lösung um 24°,1 nach Rechts rotirte, und welche daher aus Cinchonidin, Cinchonin, der amorphen Chinabase und Chinin zu bestehen scheinen.

Dr. Simpson erhielt dagegen:

a) aus der Stammrinde einer 3½-jährigen *Cinchona succirubra* 5,63 Procent Chinabasen, deren Lösung um 16°,07 nach Links rotirte, während der davon in Aether unlösliche Theil um 13°,592 nach Rechts rotirte. Die Chinabasen dieser Rinde bestehen daher aus Chinin, Cinchonidin, Cinchonin und der amorphen Chinabase, wovon die beiden ersten nach Links und die beiden letzten nach Rechts rotiren.

b) aus der 1 Jahr unter Moosbedeckung vegetirten Stammrinde der *Cinchona officinalis* 7,48 Procent Chinabasen, deren Lösung um 56°,35 nach Links rotirte. Der davon in Aether unlösliche Theil hatte ein Rotationsvermögen von 13°,2 nach Links. Die Basen dieser Rinde erwiesen sich dadurch mit denen in der Rinde von der Cinchona succirubra übereinstimmend, aber reicher an Chinin aus, indem jene 7,48 Procent bei einer chemischen Scheidung allein 3,417 Chinin auswiesen. — In

Sikkim scheint die daselbst 1862 zuerst von Anderson angelegte Cinchona-Pflanzung wegen natürlich ungünstiger Verhältnisse keine besondere Zukunft zu haben, wie Anderson auch bald nachher selbst schon eingesehen hatte, wie ferner Clarke (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 304) mittheilt, und wie auch M'Ivor (das. p. 128) berichtet. Nach dem Letzteren sollen die Bäumchen sich daselbst höchstens nur 3 Jahre lang kümmerlich entwickeln, dann krank werden etc. — Alle in den letztern Jahresberichten mitgetheilten *höchst günstigen* Erfolge über die Pflanzungen im „Britisch Sikkim" sind daher nur auf die nachher von Anderson etc. zu Rungbee, Sinchul, Lebong und Rungyroong bei

Darjeeling in Bengalen etablirten Chinaplantagen zu beziehen. Dagegen scheinen die Cinchona-Etablissements

3. Auf *Ceylon* nach Mittheilungen im „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 931“ alle anderen in nicht gar ferner Zeit überflügeln zu wollen. Bis in die jüngste Zeit war nämlich den Pflanzungen keine grosse Aufmerksamkeit gewidmet worden, weil sich die Meinung verbreitet hatte, dass die dort cultivirten Chinabäume in ihren Rinden keine erhebliche Menge von Chinin, sondern nur Cinchonin und andere wenig werthvolle Chinabasen erzeugten. Nachdem nun aber 1 engl. Pfund der Rinde einer nicht genannten Cinchona-Art bei der chemischen Analyse 289 Grains schwefelsaures Chinin, 47 Grains Chinidin und 14 Grains Cinchonin geliefert hatte und dieses Resultat bekannt geworden war, nachdem ferner behauptet worden war, dass die in Indien erzielte China oder vielmehr Chinin im Lande selbst consumirt werde, und nachdem man Kunde davon erhalten hatte, dass die rothe China zu Zahnpulvern in Paris im grossen Ansehen stehe, hat sich das Interesse der Bewohner auf Ceylon, welches bisher vielmehr auf Caffeeplantagen gerichtet war, auch eben so hoch für die Cultur von Chinabäumen gesteigert.

Jenes aufmunternde analytische Resultat scheint in der That seine Richtigkeit zu haben, indem De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 p. 172) nach seiner weiter unten erwähnten Methode mit Hülfe eines Polaristrobometers aus einer im November 1870 in London öffentlich versteigerten Stammrinde von der *Cinchona officinalis* aus Ceylon 5,7 Procent Chinabasen erhalten hat, deren Lösung um 145°,8 nach Links rotirte, während der in Aether unlösliche Theil davon ebenfalls, aber nur um 91°,96 rotirte. Hiernach enthält die Rinde Chinin, Cinchonidin, amorphe Chinabase und Cinchonin, unter denen das *Chinin* so vorwaltet, dass De Vry aus der Rinde 3,7 Procent reines und krystallisirbares Chinin darzustellen vermochte.

Die Chinabäume scheinen demnach auf Ceylon auch ihre naturgemässe Erzeugung von Chinabasen zu bewahren und nicht so, wie in Holländisch- und Englisch-Indien zu verändern.

4. Auf *Jamaika* schreiten nach einer Mittheilung im „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 172) die Cinchona-Plantagen so fort, dass man Ende des Jahres 1871 schon 220 Acres Land mit 220000 Chinabäumen bepflanzt zu haben angibt, welche gesund und hoffnungsvoll vegetiren (Jahresb. f. 1870 S. 122).

5. Auf *St. Helena* sollen die Chinabäume nach derselben Mittheilung in Folge günstiger natürlicher Verhältnisse sehr gut gedeihen und fortwährend vermehrt werden, so dass die hier 1868 angelegte Pflanzung (Jahresb. f. 1869 S. 73) den Erwartungen vollkommen zu entsprechen erscheint.

6. Auf *Reunion* (Bourbon) kann die von Vinson (Jahresb. für 1870 S. 125) mit der Cinchona officinalis und Cinchona Calisaya

begonnene Cultur nach Morin (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XIII, 155) als gelungen und hoffnungsvoll angesehen werden.

7. Auf *Madagascar* ist mit der Cinchona officinalis nach Morin (am angef. O.) ebenfalls ein Versuch ihrer Acclimation in die Hand genommen, um auf dieser ungesunden Insel den sehr an Sumpffiebern leidenden Bewohnern das Hülfsmittel zur Seite zu stellen.

8. Aus der Pflanzung bei *Cordova* in Mexico (Jahresb. f. 1870 S. 124) hat Vigier (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XIII, 320) Blätter und Rinde von einer nicht genannten Cinchona-Art bekommen und untersucht. Die *Rinde* lieferte nach Carles' Methode (welche weiter unten folgt) 1,15 Procent Chinin und 0,95 Procent Cinchonin, Chinidin etc., während er nach derselben in den *Blättern* keine Spur von Chinabasen erkennen konnte, jedoch durch andere Methoden wenigstens Andeutungen auf Chinin und Cinchonin erhielt.

9. Bei *Kangra* oder *Nagorcote* in der Provinz Kuhistan im Lande der Seiks (Ostindien) endlich hat, wie im „Journ. de Pharmacie et de Ch. 4 Ser. XII, 360" mitgetheilt wird, der Major Nassau Lees schon 1864 einen Anbau der Cinchonen begonnen, welcher sich bald so gelungen zeigte, dass gegenwärtig dort schon 4 Pflanzungen mit hoffnungsvollen Chinabäumen existiren, deren Rinden sehr reich an Chinabasen seyn sollen.

Erkennung der Chinarinden. In den Jahresberichten f. 1858 S. 42 und für 1859 S. 38 ist ein eben so einfacher wie schöner Versuch mitgetheilt worden, wodurch man nach Grahe *echte* Chinarinden als solche feststellen kann, und welcher darin besteht, dass man ein Stückchen davon in einer Glasröhre bis zur Zerstörung erhitzt, indem dann dieselben in Folge ihres Gehalts an Chinabasen ein carminrothes Brenzöl hervorbringen, falsche Chinarinden wegen ihres Mangels an Chinabasen dagegen ein braunes oder schwarzes Brenzöl. Leider, kann man wohl sagen, hat nun Hesse (Berichte der deutsch-chem. Gesellsch. zu Berlin IV, 818) gezeigt, dass diese so rasch ausführbare und kennzeichnende Prüfung nicht mehr als durchweg entscheidend angesehen werden kann, indem seine Chinarindensammlung 2 Proben darbietet, wovon die *eine* diese Reaction nicht gewährt, weil darin keine Chinabasen zu erkennen sind, wiewohl sie eine *echte* China ist, welche von der Cinchona pubescens abzustammen scheint, und die *andere* jene Reaction vortrefflich darbietet, weil sie Chinabasen enthält, von der aber jeder Chinarinden-Kenner schon beim ersten Anblick nicht zweifelhaft sein kann, dieselbe für eine *falsche* Chinarinde zu erklären.

Wollte man daher bloss nach der Grahe'schen Prüfung entscheiden, so würde man eine echte China für eine falsche und eine falsche China für eine echte ansehen, mithin eine unrichtige Bestimmung machen können.

Aber darum behält die Grahe'sche Probe doch den Werth, dass man aus dem auftretenden rothen Brenzöl auf einen Gehalt an Chinabasen einen sicheren Schluss machen kann.

Im Uebrigen folgt aus Hesse's Entdeckung, dass die Erzeugung von Chinabasen nicht mehr ausschliesslich den Arten der Gattung Cinchona zugeschrieben werden kann.

Ueber die erstere *echte* China, welche keine Chinabasen enthält und daher kein rothes Brenzöl liefert, hat Hesse weiter nichts angeführt, und was er über die zweite falsche specieller mittheilt, werde ich nachher unter dem Artikel „China cuprea" referiren.

Bestandtheile der Chinarinden. Hier habe ich zuvörderst die zufällige und interessante Entdeckung einer

Neuen Chinabase von unerwarteter Beschaffenheit durch Dr. Howard (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 845) zu vermelden, über die Derselbe noch nicht nachweisen kann, in welcher oder welchen Chinarinden sie vorkommt, oder ob sie gar ein Operationsproduct vom Chinin betrifft, mit dem sie eine gleiche Zusammensetzung hat.

Howard hatte aus der Mutterlauge, woraus in Fabriken das schwefelsaure Chinin auskrystallisirt worden ist, nach weiterem Verdunsten noch ein unreines schwefelsaures Salz erhalten, und als er dieses durch Umkrystallisiren reinigen wollte, fand ein so auffallend grosser Verlust statt, dass dieser nicht von anhängender Mutterlauge herrühren konnte, und dass er Howard veranlasste, die Ursache davon in der nicht mehr krystallisirenden Mutterlauge aufzusuchen, worin er sie dann auch durch die neue Base begründet fand, die aber wegen der ganz ungewöhnlich leichten Löslichkeit ihrer Salze in Wasser und flüssigen Beschaffenheit nur bei grosser Aufmerksamkeit zu entdecken war.

Um nun diese neue Base aus der genannten Mutterlauge zu isoliren, ist es am zweckmässigsten, dieselbe wiederholt mit Aether auszuschütteln, alle Aetherportionen zu vermischen, den Aether abzudestilliren, den Rückstand in Oxalsäure und möglichst wenig Wasser aufzulösen, das oxalsaure Salz der neuen Base auszukrystallisiren und dieses Salz durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle zu reinigen, was übrigens ziemlich schwierig erfolgt.

Aus einer concentrirten Lösung des oxalsauren Salzes scheidet sich die neue Base durch Kalilauge oder Natronlauge in Gestalt eines gelblichen öligen Liquidums ab, welches nicht wasserfrei und fest erhalten werden konnte, weder in der Wärme, weil es sich bei einem gewissen Grade zersetzt, noch im luftleeren Raume. Die Zusammensetzung konnte daher nur durch Analyse des oxalsauren Salzes und seines Platindoppelsalzes ermittelt werden, und ergab sie sich daraus übereinstimmend $= C^{40}H^{48}N^{2}O^{4}$, wodurch sie mithin als eine neue und sehr interessante isomerische Modification vom Chinin auftritt.

Die freie Base, welche also nur flüssig und wasserhaltig zu erhalten war, schmeckt bitter, aber weniger wie die übrigen Chinabasen, löst sich leicht in Alkohol und auch ziemlich reichlich in Aether, welcher letztere sie beim Verdunsten ebenfalls ölig flüssig zurücklässt. Sie ist eine stärkere Base wie Chinin und wird daher aus ihren Salzen durch Ammoniak nur unvollkommen abgeschieden. Sie bildet völlig neutrale Salze, und enthalten dieselben auch nur die geringste Menge von überschüssiger Base, so machen sie geröthetes Lackmuspapier wieder blau.

Die Salze dieser Base mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Weinsäure, Citronensäure und Essigsäure sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich und so schwierig krystallisirbar, dass sie selbst beim Verdunsten im luftleeren Raume nur in Gestalt einer halbkrystallinischen Masse zurückblieben.

Das *oxalsaure* Salz der neuen Base kann dagegen ziemlich gut krystallisirt erhalten werden und ist dann nach der Formel $(C^{40}H^{48}N^{2}O^{4}+\dot{H}\ddot{C})^{2}+9HO$ zusammengesetzt, wonach es sich vom gewöhnlichen oxalsauren Chinin wesentlich durch den Wassergehalt unterscheidet. Das Salz ist so ausserordentlich leicht in Wasser löslich, dass feuchte Krystalle schon bei +100° schmelzen. Ebenso löst es sich leicht in Alkohol, weniger in Amylalkohol, aber nicht in Aether. Das Krystallwasser geht daraus bei +100° fort und dann schmilzt das Salz. Dasselbe ist unter dem Einfluss der Luft, des Lichts und der Wärme so veränderlich, dass es nur sehr schwer farblos dargestellt werden kann.

Das *salzsaure* Salz gibt mit Platinchlorid ein Doppelsalz von der Formel $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4}+2HCl+2PtCl$, enthält also nicht, wie das entsprechende Doppelsalz vom Chinin, Krystallwasser. Dieses Doppelsalz erscheint beim Entstehen als ein gelbes Krystallpulver, ist fast unlöslich in Wasser und kalter Salzsäure, löst sich aber in heisser Salzsäure und schiesst daraus beim Erkalten in kleinen wohl ausgebildeten Krystallen wieder an (die Analysen dieses Doppelsalzes und des oxalsauren Salzes sind von Huxley und Gray ausgeführt worden).

Die Lösungen der neutralen Salze dieser neuen Base (mit Schwefelsäure und Salzsäure?) zeigen noch folgende Reactionen:

Durch *Jodkalium* scheidet sich das jodwasserstoffsaure Salz als ein öliges Liquidum ab, wenn die Lösung concentrirt ist, aber in einer verdünnten Lösung erscheinen nur wenige Krystallflöckchen. Jenes Liquidum wird beim Stehen allmälig durch Krystallbildung halb fest, kann aber dann eben so wenig wie jene Krystallflöckchen abgeschieden erhalten werden.

Durch *Bromkalium* und *Kaliumeisencyanür* scheiden sich die entsprechenden Verbindungen der neuen Base ebenfalls ölig flüssig ab, dieselben erstarren beim Stehen nicht, sind sehr leichtlöslich in Wasser, und erscheinen daher nicht in verdünnten Lösungen.

Durch *Schwefelcyankalium* wird die entsprechende Verbindung ebenfalls ölig, aber aus einer verdünnteren Lösung in langen, weis-

sen, seidenartigen Nadeln abgeschieden, welche in Wasser leicht löslich sind und in der Wärme sich rasch zersetzen.

Eine dem *zweifach-schwefelsauren Jodchinin* entsprechende Verbindung konnte noch nicht erzielt werden.

Dagegen zeigte die neue Base die sogenannte Chinin-Reaction mit Chlorwasser und Ammoniak in Folge der Bildung des grünen Dalleiochins, welche Chinin und seine isomeren Derivate von Cinchonin und dessen isomeren Derivaten unterscheidet.

Die Salze der neuen Base endlich werden sehr leicht durch starke Säuren zersetzt und gefärbt, insbesondere characteristisch durch Salpetersäure, welche damit eine intensiv gelbgrüne Färbung selbst in verdünnten Lösungen hervorbringt, worin die neue Base dem Cusconin (Aricin) sehr ähnlich erscheint.

Aus den Blättern der Cinchona succirubra glaubt sein Onkel, J. E. Howard, eine kleine Menge dieser neuen Base erhalten zu haben, ohne aber darüber völlig sicher geworden zu seyn. Sie würde dadurch eine besondere Bedeutung für die Genesis der Chinabasen bekunden, und wird man sie daher von jetzt wohl überall aufsuchen etc.

Veränderungen der Chinabasen in den Chinarinden durch mechanische und physikalische Einflüsse. Hierüber hat Carles (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. XII, 161) einige Versuche mit der China regia angestellt, welche ihm bei der Analyse 3,125 Proc. reines, ungefärbtes und krystallisirbares Chinin geliefert hatte.

1. Wurde diese China zum feinsten Pulver gebracht und dann unter Ausschluss von Licht und Feuchtigkeit aufbewahrt, so konnten daraus noch 3,01 bis 3,05 Procent eines allerdings ein wenig gelb gefärbten schwefelsauren Chinins erhalten werden, aber das Chinin war darin doch nur kaum etwas verändert und vermindert worden.

2. War das Pulver dagegen während eines ganzen Monats (August) in einem verschlossenen Glase den Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen, so lieferte das nun bräunlicher gewordene Pulver nur noch 2,56 bis 2,63 Procent eines gelblichen und schwieriger krystallisirbaren schwefelsauren Chinins, und es war also durch die Insolation eine nicht unerhebliche Menge von Chinin verändert worden (worin wurde nicht genauer untersucht), wodurch die von Moens (Jahresb. für 1870 S. 139) in Abrede gestellte Angabe von Pasteur wieder bestätigt erscheint.

3. Wurde das Pulver in einem nur mit Papier überbundenen Glase, demnach im Verkehr mit feuchter Luft 1 Monat lang an einem dunklen Ort aufbewahrt, so war es ebenfalls bräunlicher geworden, aber Carles hat es dann nicht auf den Gehalt an Chinin geprüft in der Meinung, dass es dabei eine ähnliche Veränderung und Verminderung erfahren haben werde, wie durch die Insolation.

In dem Extract aus der China glaubt Carles eine durch die Mitwirkung von Wärme bedingte sich noch viel weiter erstreckende

Veränderung und Verminderung des, krystallisirbares schwefelsaures Salz liefernden Chinins annehmen zu müssen.

Namen der Chinabasen. Mit Recht tadelt De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 S. 65) den in neuester Zeit häufig vorkommenden Gebrauch verschiedener Namen für die Chinabasen und deren Abänderung, indem dadurch leicht Missverständnisse begründet würden, und er führt als schlagendes Beispiel dafür die im vorigen Jahresberichte S. 118 mitgetheilten Arbeiten von Jobst und von Gunning an, worin Ref. jedoch die von denselben gebrauchten und im Widerspruch stehenden Namen bereits berichtigt vorgelegt hat. Ueberhaupt hat Ref. sich bei allen bisherigen Referaten stets der Originalnamen bedient und Abweichungen davon als Synonyme beigesetzt, indem kein Grund einzusehen ist, warum man von den Entdeckern gut gewählte Namen beliebig verändern und dadurch das Studium erschweren und verwirren soll. De Vry hat dabei Veranlassung genommen, noch einmal wie früher (Jahresb. für 1866 S. 90) zu erklären, dass nur die 4 Chinabasen: *Chinin*, *Chinidin*, *Cinchonin* und *Cinchonidin* als natürliche Producte der Chinabäume unwiderruflich chemisch constatirt worden seyen, von denen die beiden ersten mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung (Chinin-Reaction) hervorbringen, aber nicht die beiden letzteren, und wovon Chinin und Cinchonidin die Polarisations-Ebene des Lichts nach Links, Cinchonin und Cinchonidin aber nach Rechts drehen. Diesen 4 völlig feststehenden wahren Chinabasen dürften sich aber demgemäss wohl noch einige andere, wenn auch nur als weitere Verwandlungsproducte anschliessen, namentlich *Chinicin* und *Cinchonicin* von Pasteur (welche bis jetzt nicht umgetauft worden sind), dann das *Cusconin* (Aricin, Chinovatin), ferner die *amorphe Base*, welche De Vry deutlich erkannt zu haben glaubt, das *Cinchonidin* von Wittstein, welches nach völliger Bestätigung und Feststellung jedenfalls einen anderen Namen erhalten muss, und die *neue Base* von Howard, worüber schon vorhin referirt worden ist. Alle anderen in *falschen* Chinarinden aufgestellten organischen Basen (Paricin, Montanin, Blanchinin, Aribin, Californin [Autourin], Tecamin [Bicolorin] und Paytin) gehören entweder den eigentlichen Chinabasen nicht an, oder sie existiren nicht.

Den oben erwähnten 4 wahren Chinabasen hat De Vry auch einige Synonyme angeschlossen, und will ich diese so vervollständigen, dass ich in diesen Berichten immer darauf verweisen und nur die Originalnamen gebrauchen kann:

1. Das *Chinin* von Pelletier & Caventou ist niemals anders benannt worden.

2. Das *Chinidin* von Henry & Delondre ist von Pasteur, De Vry etc. niemals anders, aber *βChinin* von Van Heyningen, *Chinotin* von Löwig, *Cinchotin* von Hlasiwetz, *Pitayin* von Muratory, *Carthagin* von Gruner und *Conchinin* von Hesse genannt worden.

3. Das *Cinchonin* von Pelletier & Caventou ist von Schwabe *Betacinchoninum* und von Erdmann *Huanokin* genannt worden.

4. Das *Cinchonidin* von Pasteur wird von De Vry etc. eben so genannt, aber *Pseudochinin* von Mengarduque, und *Chinidin* von Rosengarten, Winckler, Leers und Hesse.

Bestimmung des Gehalts der Chinarinden an Chinabasen. Im vorigen Jahresberichte S. 127 ist mitgetheilt worden, wie Van der Burg in Folge einer Nachprüfung das Verfahren zur Bestimmung der Chinabasen in Chinarinden von Hager mittelst Pikrinsalpetersäure für sehr fehlerhaft und unbrauchbar erklärte, und wie sich Hager dagegen schon vorläufig zu vertheidigen suchte. Derselbe hat nun (Pharmaceut. Centralhalle XII, 201—206 und 209—210) sein Verfahren nach allen Seiten hin gründlich geprüft, dadurch zu zeigen gesucht, wo und wie Van der Burg Fehler begangen hatte und wie unberechtigt er daher zu seiner Beurtheilung gekommen war. Bei dieser Gelegenheit hat Hager in seinem Verfahren noch einige Verbesserungen ermittelt und in dasselbe eingeführt, so dass er es unter Mitberücksichtigung derselben für die einfachste, genaueste und sicherste Methode erklärt. Da ich das Verfahren in seiner früheren Gestalt bereits im Jahresberichte für 1869 S. 78 ausführlich mitgetheilt habe, so schliesse ich hier daran nur die neuen Ermittelungen.

Auf das vorangehende Kochen der zerkleinerten Rinde mit sehr verdünnter Kalilauge zum Aufschliessen derselben legt Hager jetzt keinen besonderen Werth mehr und räth, wenn man damit dennoch die Behandlung beginnen wolle, grosse Vorsicht, weil man sonst leicht weniger Chinabasen (z. B. 3,92 und 3,96 anstatt 4,0 %) bekomme und zwar dadurch, dass die durch das Alkali frei gemachten und durch die Hitze erweichten Chinabasen sich da, wo die Flüssigkeit durch Verdunsten sinkt, an die Seitenwände des Kochgefässes ansetzen und so leicht der völligen Sammlung entziehen können. Ausserdem scheint sich die Ausbeute an Chinabasen zugleich auch noch bis zu 3,842 und 3,88 (anstatt 4,0) verringern zu können, wenn man bei dem Ausziehen der Rinde zu wenig Wasser anwendet. Bei dem Ausziehen der China hat es Hager dagegen sehr zweckmässig befunden, wenn man dem Wasser auch Alkohol hinzufügt, und wenn man, um leichter und rascher ein klares und farbloseres Filtrat für die Fällung der Chinabasen zu erhalten, der Decoctmasse einen Zusatz von Bleizucker macht. Die Herstellung des zum Fällen der Chinabasen bestimmten Auszugs muss daher ganz genau nach folgender Anweisung ausgeführt werden:

Man bringt 16 Grammen der zu prüfenden Chinarinde (wenigstens als mittelgrobes Pulver) mit 280 Cub.-Cent. Wasser und 25 Cub.-Cent. eines 90procentigen Alkohols in eine geeignete und genau tarirte Porcellanschale, erhitzt zum Sieden, fügt nach einigen Minuten 25 Cub.-Cent. einer völlig *reinen* verdünnten Schwefelsäure von 1,115 spec. Gew. hinzu, setzt damit das Kochen fort,

bis die Mischung nahe bis zur Hälfte eingeengt worden, und lässt völlig erkalten. Hierauf rührt man die gesammte Decoctmasse mit einer kalten Auflösung von 8 Grammen Bleizucker in 30 Cub-Cent. Wasser innig durcheinander, verdünnt mit Wasser, bis Alles genau 190 Grammen wägt, lässt 1/2 Stunde lang ruhig stehen und bringt die Gesammtmasse auf ein Filtrum; anfangs läuft wohl Etwas trübe durch, was man besonders auffängt und wieder zurückgiesst, und in höchstens 1 Stunde, namentlich wenn man nach eintretendem trägen Abtropfen den Trichter lose anklopft und den Filter-Inhalt vorsichtig drückt, hat man über 100 Cub.-Cent. von dem Auszuge völlig klar, nur etwa wie Weisswein gefärbt und auch frei von Blei. 100 Cub.-Cent. dieses Auszugs wägen 104 bis 104,5 Grammen und entsprechen 10 Grammen der angewandten Chinarinde, so dass der darin gefundene Gehalt an Chinabasen mit 10 multiplicirt die Procente derselben darin ergibt. Die Bestimmung der Chinabasen darin kann nun allerdings auf verschiedene Weise geschehen, aber nach Hager übertrifft die vollständige Ausfällung derselben mit einer Lösung von Pikrinsalpetersäure in Wasser alle bisher angegebenen Verfahrungsweisen; das Gemisch der niederfallenden pikrinsalpetersauren Chinabasen ist nämlich in Wasser fast ganz unlöslich, leicht abzufiltriren, auszuwaschen (was nur so lange geschehen darf, bis das durchgehende Wasser mit Chlorbarium nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt), zu trocknen, zu wägen und auf den Gehalt an Chinabasen zu berechnen, indem nach Hager's Ermittelung 100 Gewichtstheile davon 42,475 Gewichtstheile wasserfreier Chinabasen summarisch ausweisen. Bei 3 Versuchen bekam Hager nach diesem Verfahren aus einer Königschina 4,07, 4,02 und 4,003 Procent Chinabasen (Chinin, Cinchonin etc.), mithin nicht allein möglichst übereinstimmende Resultate, sondern auch, wie er annimmt, völlig unverkürzt den ganzen Gehals derselben in der Rinde, indem er aus völlig gleich hergestellten Auszügen derselben China z. B. durch Ausfällen mit Natronlauge nur 3,76 bis 3,9 und mit Kalilauge selbst nur 3,64 bis 3,73 Procent ausgetrockneter Chinabasen bekam, in Folge dessen dabei ein grösserer oder geringerer Theil derselben in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, den man durch Aether oder Amyl-Alkohol oder Chloroform ausschüttelnd erst nachgewinnen müsste, wenn man keinen Fehler machen will, was aber durch Fällung mit Pikrinsalpetersäure ganz vermieden wird.

Das vorhin erwähnte Trocknen und Wägen des Niederschlags mit Pikrinsalpetersäure muss sehr vorsichtig auf die Weise geschehen, dass man das vorher gewogene Filtrum damit, wenn nach dem Anklopfen des Trichters nichts mehr daraus abtropft, herausnimmt, auf mehrfach übereinander gelegtem Löschpapier die Feuchtigkeit daraus einsaugen lässt und, wenn neues Löschpapier nicht mehr dadurch feucht wird, auf doppeltem Fliesspapier anfangs einer Temperatur von +50° und erst, wenn es darin möglich trocken geworden, einer zweckmässig stärkeren Wärme zum völligen Austrocknen aussetzt. Wenn es dann auch darin nichts mehr an

Gewicht verliert, ergibt dasselbe nach Abzug des Gewichts vom Filtrum genau die Menge der pikrinsalpetersauren Chinabasen. Setzt man das noch mit vieler Feuchtigkeit imprägnirte Filtrum sogleich einer höheren, selbst nur +60° erreichenden Temperatur aus, so erzeugt jene mit einer entsprechenden Menge von den pikrinsalpetersauren Chinabasen eine Lösung, welche durch das Filterpapier durchgeht, von dem untergelegten Löschpapier eingesogen und dadurch verloren wird. Nach genügendem Austrocknen bei +50° kann dies höchstens nur noch bis zu dem Grade stattfinden, dass die Lösung völlig von dem Filterpapier zurückgehalten wird und damit weiter austrocknet, also nicht verloren geht. Soll auch dieses nicht stattfinden und drängt die Zeit nicht, so lässt man das Filtrum bei +50° noch weiter austrocknen, ehe man es für das Wägen in stärkerer Wärme völlig nachtrocknet.

Selbstverständlich muss auch auf die Herstellung des zum Ausziehen bestimmten Pulvers der Chinarinde eine gehörige Sorgfalt verwandt werden, wenn man nicht den Gehalt an Chinabasen im einzelnen Stück, sondern den in einer grösseren Menge von der Rinde erfahren will, und wenn bei dem Zerkleinern nichts von dem ohne Zweifel reichhaltigeren feinen Pulver verstäuben soll. Man sucht also von der vorliegenden China möglichst viele verschieden sich darstellende Stücke aus, bricht von denselben kleinere Stücke ab, vermischt dieselben, besprengt sie angemessen mit 60procentigem Spiritus und wiederholt dieses beim Zerstossen nach Bedürfniss, stösst und reibt sie ohne Remanenz ganz durch ein so feines Perforat, dass dadurch ein grobes Pulver resultirt, welches dann flach ausgebreitet bei +35° völlig ausgetrocknet wird (wozu 1/2 bis 1 Stunde erforderlich seyn wird), ehe man es zu dem Extrahiren abwägt.

Für die Fällung möglichst reiner pikrinsalpetersaurer Chinabasen ist es endlich erforderlich, dass der Auszug dazu so viel freie Säure enthält, wie er sie auch schon durch genaue Bereitung nach Hager's Vorschrift eo ipso bekommt.

Durch Wägung und Berechnung des Niederschlags mit der Pikrinsalpetersäure bekommen wir also eine sehr genaue Kunde von dem *summarischen* Gehalt an Chinin, Cinchonidin, Chinidin Cinchonidin, aber damit, wie ich bereits im Jahresberichte f. 1868 S. 79 angab, noch keinen genügenden Begriff von dem medicinischen Werth der geprüften Chinarinde, indem derselbe erst dann richtig beurtheilt werden kann, wenn nachgewiesen vorliegt, wie viel das Chinin davon beträgt. Bei der ersten Mittheilung seines Verfahrens (Jahresb. f. 1869 S. 79) suchte Hager diese wichtige Aufgabe durch eine Aequivalent-Berechnung zu erreichen, womit er aber selbst nicht befriedigt zu seyn scheint, indem er jetzt in einer Notiz bemerkt, dass er darüber nächstens ein Weiteres mittheilen werde.

Bei Gelegenheit der im Vorhergehenden mitgetheilten Revision seiner Methode zur Bestimmung der Chinabasen in Chinarinden mittelst Pikrinsalpetersäure für *Apotheker* hat Hager (Pharmac.

Centralhalle XII, 209 u. 225) auch die folgende Prüfung der Chinarinden auf ihren Werth für *Chininfabrikanten* ermittelt und mitgetheilt:

Zunächst wird aus der Chinarinde in ganz derselben Weise, wie bei der Methode für Apotheker, ein Auszug hergestellt, aber da es hier nicht darauf ankommt, ob der Auszug ein grösseres Volum besitzt, so kann man auch gerade 10 Grammen des sorgfältig vorbereiteten Rindenpulvers in der vorgeschriebenen Weise behandeln und dann den Rindenrückstand deplacirend mit Wasser nachwaschen, so dass der ganze klare Auszug 150—200 Cub.-Cent. beträgt. Man bringt denselben in eine karaffenförmige Flasche mit weiter Oeffnung und setzt concentrirte Kalilauge im starken Ueberschuss hinzu (die Flasche darf davon nur zu $^2/_3$ angefüllt werden, und man kann anstatt der Lauge auch festes Kalihydrat anwenden, aber dann muss der Auszug beim Lösen desselben in wirbelnder Bewegung erhalten werden, damit keine zu starke lokale Erhitzung erfolgt, und nach stattgefundener Lösung wieder erkalten gelassen werden). Dann giesst man eine 2 Centimeter hohe Schicht Petroleumäther darauf, verschliesst mit einem guten Kork, schüttelt 4 bis 5 Minuten lang möglichst kräftig durcheinander und stellt das Gefäss ruhig. In der Petroleumätherschicht oben auf sammelt sich dann rasch eine weisse blasige und schwammige Masse, welche sich bald zusammenzieht und darauf mittelst eines an seinem Ende hakig gebogenen Messingdrath oder einer anderen Vorrichtung herausgezogen, dabei möglichst ausgedrückt und dann auf einem Stück Löschpapier abgestreift wird. Darauf wird die wieder verschlossene Flasche so oft wiederholt kräftig durchgeschüttelt und ruhig gestellt, bis sich nach jedesmaligem Herausziehen jener weissen Masse keine neue Portion von derselben in der Petroleumätherschicht mehr ansammelt. Die erzielte Masse ist weissgrau oder röthlich weissgrau (niemals dunkel) gefärbt, anfangs zähe und cohaerent, wird aber rasch bröckelnd. Man legt das Stück Papier mit derselben auf ein zweites Stück Löschpapier, um das Papier und damit auch die Masse darauf an einem lauwarmen Ort austrocknen zu lassen.

Die Petroleumätherschicht enthält etwas von den Chinabasen, hauptsächlich Chinin, aufgelöst, und man trennt sie daher von der nun klaren und dunkel rothbraunen wässrigen Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters, lässt sie in ein tarirtes Becherglas fliessen, spült den Trichter mit etwas Petroleumäther nach, und lässt sie darin verdunsten, wenn man den trocknen Rückstand als reines Chinin in Rechnung bringen will, sonst kann man auch Stückchen von dickem Löschpapier in die schon weit verdunstete Lösung werfen, welche dieselbe einsaugen, damit trocknen und dann gesammelt werden.

Dann wird die vorhin auf Papier abgestrichene Masse mit dem Papier und zugleich die aus dem Becherglase gesammelten Papierstückchen in eine 12 bis 12 Centimeter lange, 8 bis 10 Millimeter weite, unten in eine etwas enge Spitze ausgezogene und in dieser

mit ein wenig Baumwolle verstopften Röhre gebracht, das Becherglas mit Aether wiederholt behandelt und nachgespült, um darin verbliebenes Chinin aufzulösen und diese Aetherlösung dann in die Röhre, deren untere Spitze mit einem Finger zugehalten wird, einzugiessen, bis sie nahezu damit angefüllt ist, worauf man die Röhre mit einem guten Kork dicht verschliesst. Nach etwa 2 Stunden lässt man die erzeugte Lösung des gesammten Chinins in Aether unten durch die enge Spitze in ein tarirtes Kölbchen abtropfen, und behandelt den Röhren-Inhalt noch 2 Mal in dieser Art mit neuem Aether, worauf der Inhalt an Chinin als erschöpft angesehen werden kann. An der Ausflussspitze hat sich dann eine geringe durchsichtige Chininschicht angesetzt, die man ebenfalls mit Aether ab- und zu den 3 Aetherauszügen in dem Kölbchen spült Wird nun das Kölbchen anfangs einer Temperatur von +30° ausgesetzt, nach dem Verdunsten des grössten Theils des Aethers in ein allmälig bis zum Sieden erhitztes Wasserbad getaucht und darin erhalten bis aller Aether verdampft ist, dann gewogen und das Gewicht des Kölbchens abgezogen, so hat man das etwa 8 Procent Hydratwasser enthaltende Chinin, welches in 10 Grammen der geprüften China vorkommt.

Medin (Upsala Läkareförenings Förhandlingar VI, 268) hat das Verfahren zur Bestimmung der Chinabasen in Chinarinden von Hager, wie es Derselbe zuerst im Jahr 1869 ausführlich vorlegte, zu einer Zeit, wo er von Dessen im Vorhergehenden referirten neuesten Abhandlung darüber noch keine Kunde haben konnte, einer gründlichen Prüfung unterworfen und dabei auch die Vorwürfe von Van der Burg (Jahresb. für 1870 S. 127) widerlegt, zufolge welcher nach Hager's Vorschrift die Chinarinden an Chinabasen nicht genügend erschöpft werden sollten, und die Pikrinsalpetersäure auch noch einige andere Körper als Chinabasen mit ausfälle.

Zunächst überzeugte er sich durch mehrere analytische Versuche, dass die Pikrinsalpetersäure die Chinabasen aus einer mit Schwefelsäure gemachten sauren Lösung vollständig niederschlägt, dass der Niederschlag nach einer halbstündigen Ruhe ausserordentlich leicht abfiltrirt und ausgewaschen werden kann, dass das Waschwasser keine beachtenswerthe Menge davon auflöst, und dass die Verbindungen der Pikrinsalpetersäure mit den Chinabasen aus gleichen Atomen Säure und Base zusammengesetzt sind, wie Hager bereits angegeben habe.

Als Medin schwefelsaures Chinin in schwefelsäurehaltigem Wasser auflöste und die Lösung mit Pikrinsalpetersäure ausfällte, bekam er bei der Berechnung zwar 21,6 Centigr. Chinin, wo er 18,6 Cgr. hätte erhalten sollen, aber aus einer Lösung von schwefelsaurem Cinchonin in schwefelsäurehaltigem Wasser bekam er durch Berechnung des Niederschlags mit der Pikrinsalpetersäure 21 Centigr., während die Theorie 20,5 Cgr. voraussetzte, und er erklärt die etwas grosse Differenz beim Chininsalz wohl ganz richtig daraus, dass das bekanntlich so leicht verwitternde Salz be-

reits etwas Wasser abgegeben habe, während das schwefelsaure Cinchonin nicht verwittere.

Medin hat ferner factisch nachgewiesen, dass man zur Erzielung eines richtigen Resultats die zur Prüfung genommene Chinarindenprobe durchaus ganz und ohne Remanenz durchs Sieb oder Perforat stossen muss, denn als er von einerlei Chinarinde das feine und das grobe Pulver besonders nach Hager's Methode auf den Gehalt an Chinabasen prüfte, bekam er davon aus dem ersteren 2,9 bis 3,2, dagegen aus dem letzteren nur 1,7 Procente. Unter Beihülfe von Fristedt fand er dann die Ursache davon entschieden darin, dass das grobe Pulver hauptsächlich aus Bastzellen, das feine Pulver dagegen aus dem primären Zellgewebe bestand, in welchem letzteren nach Howard (Jahresb. für 1867 S. 68) die Chinabasen ja gerade ihren Sitz haben.

Dann zeigt Medin, wie zeitraubend und unsicher die Bestimmung der Chinabasen ausfallen kann, wenn man nach Vorschrift der Dänischen Pharmacopoe die Chinarinde mit Salzsäure enthaltenden Wasser extrahirt, den Auszug zur Trockne verdunstet, den Rückstand in Wasser mit Zusatz von Salzsäure wieder aufnimmt, filtrirt und das Filtrat mit Natronlauge ausfällt, indem die Ausführung wegen der ausserordentlichen Langsamkeit, womit die Filtrationen und Auswaschungen dabei vor sich gehen, eine Zeit von etwa 8 *Tagen* erforderte, und indem er danach aus einer Rinde, welche nach dem Verfahren von Hager 2,1 Procent Chinabasen ausgewiesen hatte, das eine Mal nur 0,43 und ein zweites Mal 2,0 Procent erhalten hatte, während Hager's Verfahren ihm immer genaue und fast ganz gleiche Resultate gewährte, ohne mehr Zeit wie 4 bis 5 *Stunden* für die Operationen und dann noch 2 bis 4 Stunden für das Trocknen und Wägen der pikrinsalpetersauren Chinabasen in Anspruch zu nehmen.

Das *Trocknen* und *Wägen* der pikrinsalpetersauren Chinabasen hat Medin zweckmässiger auf die Weise auszuführen befunden, dass man ein Uhrglas wägt, den Niederschlag mit dem vorher gewogenen Filtrum darauf legt, nun unter geeigneten Umständen trocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, und dann das Gewicht sowohl des Uhrglases als das des Filtrums abzieht.

Der Vorwurf, welchen Van der Burg dem Verfahren von Hager gemacht hat, dass nach demselben nicht der ganze Gehalt an Chinabasen aus den Chinarinden in Lösung gelange und daher nicht völlig zur Bestimmung komme, war insbesondere auf einen Versuch gegründet worden, bei welchem Van der Burg ein durch salzsäurehaltiges Wasser vollständig an Chinabasen erschöpftes Chinarindenpulver mit einer abgewogenen Menge von vielem Chinin und wenig Cinchonin versetzt, dann der Prüfungsmethode von Hager unterworfen und dabei die zugesetzten Chinabasen nicht völlig wieder bekommen hatte. Um die Richtigkeit dieses Vorwurfs zu erfahren, wählte Medin feines Pulver von Cortex Frangulae (von dem er sich vorher überzeugt hatte, dass es nach Hager's Extractionsweise einen Auszug gibt, der durch Pikrinsalpe-

tersäure nicht die geringste Fällung hervorbringt), versetzte 10 Grammen davon mit 25 Centigr. Chinin und 5 Centigr. Cinchonin (zusammen also mit 30 Centigr. Chinabasen), rührte die innige Mischung mit sehr verdünnter Salzsäure zu einem dünnen Brei an, liess diesen unter stetem Umrühren auf einem Wasserbade zur Trockne verdunsten, behandelte den trocknen Rückstand mit 130 Cub. Centim. Wasser und 20 Tropfen Natronlauge, kochte die Mischung 15 Minuten lang und nach einem Zusatz von 16 Cub. Centim. verdünnter Schwefelsäure nochmals 15 Minuten lang, und erhielt dann aus dem klaren Filtrat mit Pikrinsalpetersäure einen Niederschlag, welcher 29,87 Centigrammen, mithin nahezu die zugesetzten Chinabasen auswies, in Folge dessen Medin den von Van der Burg gemachten Vorwurf als wahrscheinlich ganz unrichtig bezeichnen zu dürfen glaubt.

Den zweiten Vorwurf von Van der Burg, nach welchem die Pikrinsalpetersäure aus dem Chinarinden-Auszuge ausser Chinabasen auch noch andere Körper mit ausfällen soll, glaubt Medin gleichwie schon Hager auf die Annahme zurückführen zu können, dass das Wenige, was vielleicht von fremden Stoffen mit ausgefällt werden sollte, den Verlust äquilibrire, welchen etwa das Auswaschen der pikrinsalpetersauren Salze herbeiführen dürfte, um so mehr, da ja in dem sauren Auszuge von den Chinarinden keine nennenswerthe Menge von anderen durch Pikrinsalpetersäure fällbaren Substanzen vorhanden seyn könnten, und da man bei solchen nicht rein wissenschaftlichen Untersuchungen davon wohl abstrahiren dürfe (nach der im Vorhergehenden mitgetheilten Ausziehungsweise mit einem Zusatz von Bleizucker nach Hager dürfte der Auszug wohl noch weniger oder gar nichts mehr enthalten, was durch die Pikrinsalpetersäure fällbar ist).

Medin hat angeblich eine grosse Anzahl von Chinarinden und auch Pulver derselben auf ihren Gehalt an Chinabasen nach Hager's Verfahren untersucht, und kommt auf Grund der dabei erhaltenen und im Vorhergehenden in so weit, als sich ein besonderes Interesse daran knüpft, mitgetheilten Resultate zu dem Schluss, dass in Rücksicht auf Schnelligkeit und Bequemlichkeit in der Ausführung mit Hager's Prüfungsmethode wohl keine andere bereits bekannte verglichen werden könne, und dass sie alle Forderungen erfülle, die man an eine solche quantitative Analyse zu stellen berechtigt sey. (In ihrer neu reformirten Gestalt, wie sie im Vorhergehenden S. 77 dargelegt worden ist, wird sie dieses Urtheil sicher noch weit mehr rechtfertigen.)

Endlich so hat Medin diese Prüfungsmethode auf die officinellen Chinatincturen anzuwenden gesucht und sie auch dazu sehr brauchbar befunden, worüber das Nähere weiter unten in der Pharmacie im Artikel „Tincturae" mitgetheilt werden soll.

Bei einer Discussion über diese Abhandlung weist Almén (a. a. O. p. 278) auf die Wichtigkeit hin, nach Hager's Methode auch die Chinarindenpulver einer Prüfung zu unterwerfen, und auf die werthvollen Dienste, welche die Pikrinsalpetersäure überhaupt

bei der Aufsuchung und Isolirung organischer Basen leisten kann, worüber das Specielle weiter unten in der Pharmacie in den Artikeln „Organische Basen, Abscheidung und Trennung derselben" und „Pulveres" referirt werden wird.

Nachdem ferner Carles (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XII, 81) die zur Prüfung der Chinarinden auf ihren Werth von Henry, Guibourt, Buchner, Wöhler, Maitre, Glenard & Guillermond und von Rabourdin vorgeschlagenen Methoden (die neueren von Claus, Schacht, Van der Burg, De Vry, Schneider, Hager und Gunning scheinen ihm also nicht bekannt zu seyn) aufgestellt, besprochen und nicht völlig befriedigend fand, schliesst er daran ein neues von ihm ermitteltes, einfaches, in wenig Stunden ausführbares, angeblich die besten und genauesten Resultate lieferndes Verfahren, wie folgt:

Von der vorliegenden Rinde wählt man verschiedene Stücke, zerstösst das Gemenge derselben zu einem feinen Pulver, so dass schliesslich keine Remanenz auf dem Siebe bleibt, wägt von diesem Pulver 20 Grammen ab, mischt sie in einem Mörser mit einem aus 8 Grammen gutem gebrannten Kalk und 35 Grammen Wasser bereiteten Kalkbrei, trocknet die Mischung auf einem Wasserbade völlig aus, zerreibt die Masse fein, bringt das Pulver in ein zweckmässiges und unten mit Baumwolle verstopftes Verdrängungsgefäss, lässt Chloroform deplacirend bis zur Erschöpfung durchgehen, wozu davon etwa 150 Grammen erforderlich seyn werden, und deplacirt die letzte Portion Chloroform mit Wasser nach. Der klar durchgegangene Auszug wird destillirend von Chloroform befreit (welches also mit wenig Verlust wieder gewonnen wird), der Rückstand auf einem Wasserbade getrocknet und dann mit 10 bis 12 Cub. Cent. einer so schwachen Schwefelsäure, wie sie durch Verdünnung von 1 Theil der concentrirten Säure mit 10 Theilen Wasser erhalten wird, in der Art extrahirt, dass man ihn mit kleinen Portionen davon nach einander knetend behandelt. Dann wird der harzige Rückstand auf einem Filtrum mit wenig Wasser gewaschen, das Wasser den vermischten Säure-Auszügen zugefügt, die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so mit Ammoniakliquor versetzt, dass sie eine sehr schwach saure Reaction beibehält, und erkalten gelassen, wobei nun alles Chinin der geprüften Rinde in Gestalt von reinem schwefelsauren Chinin auskrystallisirt, so dass man es dann abfiltrirt, mit wenig Wasser abspült, zwischen Löschpapier presst, trocknet und wägt. Die Ausbeute aus 20 Grammen Rinde gibt natürlich mit 5 multiplicirt die Procente davon für dieselbe.

Die übrigen Chinabasen können darauf aus der Mutterlauge gefällt und weiter verfolgt werden.

Die nach diesem Verfahren erhaltene Menge von schwefelsaurem Chinin war erheblich grösser wie die, welche Carles nach dem Verfahren von Rabourdin und Maitre bekam, nämlich in dem Verhältniss von 26,55 : 23,0 und 22,3 und bei einer anderen Rindenprobe von 31,25 : 29,5 und 26,75. Ausserdem bekam Car-

les das schwefelsaure Chinin nach seinem Verfahren ganz farblos, nach dem von Rabourdin und Maitre dagegen mehr oder weniger gefärbt.

Diese neue Bestimmungsweise ist jedoch schon von C. Schacht (Archiv der Pharmacie CXCVII, 99) practisch geprüft und insbesondere dadurch mangelhaft befunden worden, dass sie nur eine annähernde Trennung des Chinins gewährt, und es daher zweckmässiger erscheint, aus der Flüssigkeit, anstatt sie nur bis zur Ausscheidung von schwefelsaurem Chinin mit Ammoniak zu versetzen, alle darin vorhandenen Basen mit kaustischer Natronlauge auszufällen, wobei dieselben ziemlich ungefärbt erhalten werden. Ausserdem fand Schacht, dass nach dem Zusatz von Ammoniakliquor beim Erkalten nur dann schwefelsaures Chinin niederfällt, wenn die Flüssigkeit einen dazu geeigneten Concentrationsgrad besitzt, indem bei einer gewissen Verdünnung durch das Ammoniak nur Farbstoff ausgefällt wurde.

Eine eben solche Nachprüfung, wie dieser und der Methoden von Claus, J. E. Schacht (von der Pharmacopoea Germaniae Ed. prima p. 61 aufgenommen), Mayer und Rabourdin (Jahresb. für 1865 S. 46), hat C. Schacht (Archiv der Pharmacie CXCVII, 97) nun auch auf die Verfahrungsweisen von Schneider (Jahresb. für 1870 S. 132), Hager (das. S. 127 u. S. 77 d. Ber.), Gunning (das. 128), der Pharmacopoea Germaniae Ed. altera und British Pharmacopoeia 1867 ausgedehnt und dabei folgende Resultate erhalten:

a. Das Verfahren von Schneider hat Schacht auch in der verbesserten Gestalt, worin es von der neuesten Pharmacopoea austriaca vorgeschrieben worden ist, durchaus nicht befriedigt, theils wegen entsetzlicher Umständlichkeit und theils wegen der Unreinheit des dadurch resultirten Gemisches der Chinabasen.

b. Das von der Pharmacopoea Germaniae Ed. altera angenommene Verfahren erklärt Schacht für eben so unbrauchbar wie das in der ersten Ausgabe, indem er nach demselben ein unreines und braun gefärbtes Gemenge von Chinabasen bekam.

c. Das in die British Pharmacopoeia eingeführte Verfahren erforderte 2 volle Tage und gab schliesslich einen Rückstand, von dem Schacht nicht zu behaupten wagt, dass er „consists of nearly pure Quinia", wie die Pharmacopoe darüber angibt. — Das Verfahren besteht nämlich in Folgendem:

Man kocht 100 Grains der fein pulverisirten China Calisaya $^1/_4$ Stunde lang mit 1 Unze destillirtem Wasser, dem 10 Tropfen Salzsäure zugesetzt worden sind, lässt darauf noch 24 Stunden lang maceriren, bringt nun die Masse in einen kleinen Percolator, lässt nach dem Abtropfen noch $1^1/_2$mal oder so viel angesäuertes Wasser deplacirend durchgehen, bis dieses sich nicht mehr färbt, versetzt das Filtrat so lange mit Bleizucker, bis dadurch nichts mehr niederfällt, wobei Sorge zu tragen, dass die Flüssigkeit immer sauer bleibt, filtrirt und wäscht den Niederschlag nach. Dann versetzt man das Filtrat mit so viel Kalilauge, dass

sich der zunächst erzeugende Niederschlag fast völlig wieder aufgelöst hat. Nun wird die Flüssigkeit 3 bis 4 Mal nach einander, das erste Mal mit 6 und die folgenden Male mit 3 Drachmen Aether ausgeschüttelt, die Aetherauszüge vermischt und verdunstet. Der Rückstand ist dann fast reines Chinin, welches von der Rinde 2 Proc. betragen und sich leicht und völlig in verdünnter Schwefelsäure auflösen muss.

d. Die Methode von Gunning genügt nach Schacht nicht, weil er danach viel weniger Chinabasen bekam als nach einer anderen (wie es scheint, nach der von ihm selbst weiter unten folgenden) Methode.

e. Die Methode von Hager zeichnet sich nach Schacht durch Glätte und Schnelligkeit in der Ausführung allerdings sehr vortheilhaft aus, aber er hat mittelst derselben bei sehr zahlreichen Wiederholungen aus der China Calisaya doch niemals so viel Chinabasen erhalten können wie Hager angibt, wodurch er veranlasst wurde, das Verfahren weiter zu verfolgen und eventuell zu verbessern oder ein besseres aufzusuchen und an Stelle desselben zu empfehlen.

Schon bei der ersten Bestimmung nach der von Hager 1869 angegebenen Methode bekam Schacht nur 7,41 Procent pikrinsalpetersaure Chinabasen (= 3,062 % reiner Basen), während Hager davon 8,24 Procent (= 3,5 % reiner Basen) erhalten zu haben angibt, und versetzte er die mittelst schwefelsäurehaltigem Wasser aus der Königschina bereiteten und filtrirten Auszüge mit Pikrinsalpetersäure, so bekam er gar nur 6,27 Procent pikrinsalpetersaurer Chinabasen (= 2,66 % reiner Basen).

Schacht versuchte nun die erhaltenen pikrinsalpetersauren Chinabasen durch Kalilauge zu zersetzen und nach dem Verdunsten bis zur Trockne aus der Masse die durch das Kali frei gemachten Chinabasen auszuziehen und zu bestimmen. Mit *Alkohol* gelang dieses Ausziehen nicht, indem sich das erzeugte pikrinsalpetersaure Kali, ungeachtet es in chemischen Lehrbüchern als in Alkohol unlöslich bezeichnet wird, mit auflöste und aus der Lösung durch Natronlauge gelbgefärbte Chinabasen niedergeschlagen wurden. Ein besseres Resultat gab das Ausziehen der trocknen Masse mit alkoholfreiem *Chloroform* oder ein wiederholtes Ausschütteln des flüssigen Gemisches der pikrinsauren Chinabasen und Kalilauge mit demselben, indem das Chloroform eine farblose Lösung hervorbrachte, woraus aber nur 2,2 Procent Chinabasen für die Königschina erhalten werden konnten. Ein noch besseres Resultat wurde erhalten, als Schacht das ausgetrocknete Gemisch von pikrinsalpetersauren Salzen und Kalilauge mit *Amyl-Alkohol* erschöpfte, indem er dann daraus 2,4 bis 2,54 Procent Chinabasen für die Königschina bekam.

In Folge dieses letzteren günstigsten Resultats versuchte Schacht, den Auszug, wie er nach Hager's Vorschrift durch Behandeln der Rinde mit verdünnter Kalilauge und darauf mit verdünnter Schwefelsäure erzielt wird, nicht mit Pikrinsalpetersäure

auszufällen, sondern statt dessen direct nach einem angemessenen Zusatz von Kalihydrat mit Amyl-Alkohol wiederholt auszuschütteln, und er bekam dann aus diesem in bekannter Art 3,12 bis 3,16 Proc. Chinabasen für die Königschina, und selbst bis 3,82 Proc., wenn er den Amyl-Alkohol länger (12 Stunden) mit der Flüssigkeit in Berührung gelassen hatte und das Ausschütteln mit demselben 4 Mal wiederholte, wobei aus der letzteren Portion die Chinabasen ein wenig gefärbt erhalten wurden. Will man nun nach diesem anscheinend guten Verfahren eine Bestimmung machen, so muss dies in der folgenden Art geschehen:

Nachdem man nach Hager's Vorschrift aus 10 Grammen Chinarindenpulver durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge und darauf mit verdünnter Schwefelsäure einen Auszug hervorgebracht hat, der mit dem Rindenpulver genau 110 Cub. Centimeter misst, lässt man sich denselben erst absetzen, um dann leichter und rascher 50 Cub. Cent. davon abfiltriren zu können. Zu diesem Filtrat setzt man nun 2,5 Grammen Kalilauge von 1,3 spec. Gewicht und darauf sofort 25 Cub. Centim. reinen Amyl-Alkohol, schüttelt kräftig durch einander und stellt ruhig. Die Lösung in dem Amyl-Alkohol scheidet sich dann rasch ab, ist aber in der obersten Schicht durch darin schwebende höchst kleine Tröpfchen von der unteren wässrigen rothbraunen Flüssigkeit etwas gefärbt. Man nimmt daher zunächst diese gefärbte obere Schicht in einer Pipette auf und lässt sie daraus durch ein kleines mit Amyl-Alkohol durchfeuchtetes Filtrum in ein Kölbchen gehen, welcher zur Abdestillation der gesammten Amyl-Alkohol-Auszüge bestimmt ist. In denselben bringt man also dann auch den geklärten farblosen Auszug, behandelt die darunter befindliche rothbraune wässrige Flüssigkeit noch 3 Mal nach einander mit neuem Amyl-Alkohol in gleicher Art. Nachdem dann so alle 4 Auszüge nach einander in das Kölbchen gekommen sind und das kleine Filtrum noch mit reinem Amyl-Alkohol nachgewaschen worden ist, wird der Amyl-Alkohol grösstentheils abdestillirt, der noch flüssige Rückstand in eine kleine Schale gegossen, das Kölbchen mit Amyl-Alkohol nachgespült, der Amyl-Alkohol völlig weggedunstet, die rückständigen Basen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure von 1,16 spec. Gewicht völlig in Lösung gebracht, die Lösung durch ein mit Wasser befeuchtetes Filtrum in ein zur Fällung geeignetes Gefäss filtrirt, Schale und Filtrum mit Wasser gehörig nachgewaschen, das Filtrat unter fortwährendem Umrühren oder Umschütteln mit einer Mischung von 1 Theil Natronlauge von 1,3 spec. Gewicht und 9 Theilen Wasser ausgefällt, die gefällten Basen nach mehrstündiger Ruhe durch ein gewogenes Filtrum abfiltrirt, gehörig nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Nothwendig ist es bei dem Fällen, dass man nur eine so verdünnte Natronlauge, wie angegeben, anwendet und dass auch die Fällflüssigkeit durch Waschen etc. nicht unnöthig verdünnt worden ist. Hat man dieses alles richtig ausgeführt, so kann man aus der von den Chinabasen abfiltrirten Flüssigkeit mittelst Aether nur noch sehr geringe Men-

gen von Basen ausgeschüttelt erhalten. Auf die angeführte Weise bekam Schacht 3,12 Proc. Chinabasen für die Königschina, er lässt es aber dahin gestellt seyn, ob man berechtigt ist, nach der aus den (von dem Auszuge) abgenommenen 50 Cub. Cent. erhaltenen Menge von Chinabasen eine Berechnung für die ganze Masse machen zu dürfen, weil er darüber noch keine specielle Versuche gemacht habe.

Schacht hat ferner nicht finden können, dass der Auszug durch den von Hager in seiner neuesten Abhandlung empfohlenen Zusatz von Bleizucker rascher und klarer filtrirt, wie ohne denselben. Dagegen hat er gefunden, dass durch einen geeigneten Zusatz von *Glycerin* das völlig erschöpfende Extrahiren des Chinarindenpulvers sehr beschleunigt werden kann, aber dann kann man zu dem Ausziehen keine Schwefelsäure anwenden, sondern Salzsäure, und wegen dieser kann man die Chinabasen auch nicht durch Pikrinsalpetersäure aus dem Auszuge niederschlagen, weil die Verbindungen derselben mit den Chinabasen in Salzsäure erheblich löslich sind, auch muss man bei der Zuhülfenahme des Glycerins von der vorhergehenden aufschliessenden Behandlung mit Kalilauge abstrahiren, und will man dabei überhaupt alle von Schacht beobachteten Uebelstände möglichst vermeiden und ein gutes Resultat erhalten, so operirt man nach ihm auf folgende Weise:

Man übergiesst 10 Grammen des zu prüfenden Chinarindenpulvers mit 100 Grammen destillirtem Wasser, 50 Grammen reinem Glycerin und 2 Grammen Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht und lässt sie 12 Stunden lang unter öfterem Durchschütteln kalt darauf einwirken. Es hat sich nun nicht allein ein Auszug gebildet, der rasch und klar abfiltrirt werden kann, sondern auch ein Rückstand erzeugt, der sich rasch ganz vollständig auswaschen lässt. Das gesammte Filtrat wird nun zweckmässig verdunstet, wobei es stets klar bleibt, und dann in der oben angeführten Art mit Kalihydrat versetzt, die dadurch freigemachten Basen durch 4 Mal wiederholtes Schütteln mit Amyl-Alkohol ausgezogen etc. Bei dem ersten Schütteln mit dem Amyl-Alkohol erzeugt sich zwar ein wenig versprechendes Gemisch, was sich aber doch bald in 2 klare Schichten theilt (so dass also hier die oberste Schicht des abgesonderten Amyl-Alkohols nicht wie vorhin filtrirt zu werden braucht) und darauf können die 3 übrigen Ausschüttelungen mit Amyl-Alkohol ohne Schwierigkeit ausgeführt werden. Auf diese Weise bekam Schacht aus der Königschina 3,41 Proc. Chinabasen, und selbst 3,72 Proc., wenn er das Chinarindenpulver mit dem Wasser, Salzsäure und Glycerin erst 1¼ Stunde hatte kochen lassen und dann noch damit 12 Stunden lang maceriren liess, worauf sich alles Weitere völlig gleich gestaltete, und scheint Schacht gerade dieses Verfahren allen anderen vorzuziehen, ohne dieses gerade bestimmt auszusprechen. Das Resultat nach demselben ist ja auch gut und, wenn man den Gehalt an Hydratwasser abzieht, welcher in dem durch Alkalien gefüllten Chinabasen bekanntlich

vorkommt, den Forderungen der Preussischen Pharmacopoe völlig entsprechend, indem dieselbe einen Gehalt von 3,5 Proc. normirt, über welchem Schacht aber doch der von Duflos auf S. 123 seines im vorigen Jahresberichte S. 4 u. 6 angezeigten Werke ausgesprochenen Ansicht beitritt, dass nämlich 3,5 Proc. eine hohe Annahme seyen. (Nach unseren bisherigen Erfahrungen dürfte es auch wohl eine schwierige und häufig unerfüllbare Aufgabe seyn, selbst die echte China Calisaya *stets* von einem solchen Gehalte zu beschaffen.

Bei dieser Nachprüfung hätte also das Verfahren von Hager von den ihm beigelegten wichtigen Attributen allerdings wohl Einfachheit, Schnelligkeit und Glattheit in der Ausführung bis zu einem Grade, wie wohl noch kein anderes, daneben aber nicht auch die Eigenschaft genügend bewährt, den Gehalt an Chinabasen in Chinarinden möglichst vollständig zu ergeben, während das Verfahren von Schacht dagegen diese Eigenschaft im höheren, aber jene Attribute in weit niederem Grade bekundet. Im Uebrigen haben Hager und Schacht ihren Methoden nach keine Anweisung angeschlossen, wie man aus dem direct erhaltenen Gemisch von Chinabasen den Gehalt an Chinin am zweckmässigsten isoliren und damit erst den wahren Werth der Chinarinden bestimmen kann. Man könnte nun wohl sagen, dass hier die China Calisaya zu verstehen sey, deren geringer Gehalt an Cinchonin keine erhebliche Bedeutung habe, allein Ref. scheint eine Kunde davon bedeutungsvoller als wenn dem isolirten und bestimmten Gemisch der Chinabasen noch einige Promille fremder und etwas färbender Stoffe anhängen, indem die Erfahrung gelehrt hat, dass auch die echte Königschina nicht bloss in ihrem summarischen, sondern auch in ihrem relativen Gehalt an Chinin und Cinchonin nicht unerheblich variiren kann, und dass nicht Jeder ein so genauer Kenner dieser China ist, um nicht wider Willen einmal derselben sehr ähnliche Chinarinden dafür ganz oder zuweilen theilweise aufzunehmen. An der Spitze solcher Chinarinden stehen, wovon Ref. sich zu überzeugen Gelegenheit genug gehabt hat, die China Huanuco plana und China de Quito flava (rubiginosa), welche beide fast nur Cinchonin in der Menge enthalten, dass sie bei den erwähnten beiden Prüfungen mehr oder weniger als zulässig erscheinen würden, und welche man beide, da sie reichlich in den Handel kommen und wegen Mangel an Chinin von Chininfabrikanten zurückgewiesen werden, vorzugsweise für China regia in Apotheken einzuführen und dadurch zu verwerthen versucht. Ref. ist daher der Ansicht, dass man so lange forschen und streben müsse, bis man ein Verfahren gefunden hat, was für die Prüfung *aller* Chinarinden geeignet ist und dabei alle hier aufgestellten Bedingungen erfüllt, mithin auch die Trennung und Bestimmung der einzelnen Basen gewährt, wenn es denn auch nicht gelingen sollte, die Basen zugleich so *absolut rein* zu isoliren, wie sie für eine Elementar-Analyse beansprucht werden, indem bei einer völligen Reinigung so kleiner Mengen, wie hier erhalten werden, der Verlust jedenfalls

grösser seyn würde als dem wahren Werth der geprüften Chinarinde entspricht.

De Vrij hat ebenfalls die Methoden und Angaben von V. d. Burg, Kerkhoff, Gunning, Vogl und Carles kritisch besprochen, deren Unvollkommenheiten hervorgehoben und ein neues Verfahren daran geschlossen, welches einen wichtigen Uebelstand zu beseitigen strebt, der darin besteht, dass die Chinagerbsäure und deren rasch entstehende, den Chinabasen hartnäckig und färbend anhängende Oxydationsproducte von vorn herein schon beim Extrahiren ausser Spiel bleiben, und gestaltet sich daher sein jetziges Verfahren folgendermaassen:

Man bereitet zunächst ein durch ein seidenes Sieb abgeschlagenes feines und dann bei +100° getrocknetes Pulver von der zu prüfenden Chinarinde, vermischt 20 Grammen davon mit 5 Grammen trocknem Kalkhydrat ($\dot{C}a\dot{H}$) und 50 Cub. Cent. Wasser, verdunstet die Mischung unter stetem Umrühren zur Trockne, erhitzt den Rückstand mit 200 C. C. eines 90procentigen Alkohols bis zum Sieden, lässt erkalten und absetzen, giesst den geklärten Auszug ab und auf ein Filtrum (welches nachher gerade den gesamm-Rückstand aufnehmen kann), erhitzt den Rückstand nochmals mit 100 C. C. des 90procentigen Alkohols, bringt den nun entstandenen Auszug sammt dem Rückstand auf dasselbe Filtrum und lässt nach dem Abtropfen durch den Rückstand noch so viel 90procentigen Alkohol deplacirend durchgehen, dass der gesammte klare Auszug 400 C. C. beträgt (von indischen Chinarinden ist dieser Auszug durch Chlorophyl grünlich gelb gefärbt). Hierauf wird der Auszug mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht, dabei sich abscheidender Gyps abfiltrirt, das Filtrat auf ein kleines Volum verdunstet und durch etwas zugesetztes Wasser und weiteres Verdunsten der Alkohol völlig daraus entfernt, worauf man eine sehr hellgelb gefärbte und schwach saure Lösung der an Schwefelsäure gebundenen Chinabasen vor sich hat, in welcher eine dunkelgrüne fettartige Masse abgeschieden worden ist, welche aus Chinovasäure etc. besteht und welche nun durch ein Filtrum abgeschieden und mit einem durch Schwefelsäure schwach sauer gemachten Wasser knetend nachgewaschen wird, womit man so lange fortfährt, bis die durch das Filtrum abtropfende Flüssigkeit nicht mehr durch Natronlauge getrübt wird. Das gesammte Filtrat wird nun auf ein kleines Volum abgedunstet und noch warm mit Natronlauge im geringen Ueberschuss versetzt. Diese Fällung in der Wärme gewährt den Vortheil, dass das ausgeschiedene Gemisch von Chinabasen weniger voluminös ausfällt und daher leichter ausgewaschen werden kann, aber bei einigen Chinarinden auch den kleinen Nachtheil, dass sie weich und selbst halb geschmolzen niederfallen, welchem Uebelstande jedoch dadurch abgeholfen werden kann, dass man die nach dem Erkalten hart gewordene Masse fein zerreibt, nun auf ein Filtrum bringt und mit reinem Wasser auswäscht. Man legt dann das Filtrum auf Löschpapier, wechselt dieses so oft, bis die Chinabasen sich leicht davon ablösen lassen,

bringt diese auf ein tarirtes Schälchen und setzt dieses damit der Wärme eines Wasserbades aus, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet und wägt. Das Gewicht der Basen mit 5 multiplicirt ergibt die Procente derselben in der untersuchten Chinarinde.

De Vrij verkennt die Behauptung von V. d. Burg nicht, dass auch nach seinem Verfahren die Chinabasen nicht ganz absolut ausgezogen würden, erklärt aber die in den Rinden zurückbleibende Menge von denselben für so verschwindend klein, dass man sie bei einer Werthbestimmung der Chinarinden vernachlässigen zu können wohl berechtigt sey.

Dieser summarischen Bestimmung aller in einer Rinde vorkommenden Chinabasen hat De Vrij (a. a. O. p. 143 bis 148) eine Trennung und Bestimmung der einzelnen darin mit einander gemengt vorkommenden Chinabasen angereiht, um dadurch die zweit' wichtigste Aufgabe für die Werthbestimmung der Chinarinden zu lösen (auf welchem wesentlichen Mangel der meisten von den vielen bisher mitgetheilten Methoden Ref. wiederholt aufmerksam machen zu müssen glaubte), aber er hat mich brieflich ersucht, das Verfahren in meinem Bericht noch nicht aufzunehmen und dadurch zu verbreiten, weil er dasselbe nach kürzlich gemachten Erfahrungen wesentlich vervollkommnet baldigst neu aufstellen und mithin vollenden werde, so dass ich darüber ein Referat für den nächsten Jahresbericht auszusetzen Veranlassung habe.

Wahrscheinlich wird diese Scheidung der Chinabasen von einander, die Verwandlung des Chinins in schwefelsaures Jodchinin (Herapathit) involviren, indem sich De Vrij in der „Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 p. 364“ bei einer anderen Gelegenheit dahin ausspricht, dass es nur allein möglich sey, aus dem schwefelsauren Jodchinin ein völlig reines und von allen anderen Chinabasen ganz freies Chinin herzustellen.

Endlich sucht De Vrij (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 1) nachzuweisen, dass die starken Ablenkungen, welche die meisten Chinabasen auf die Polarisationsebene des Lichs ausüben, eine brauchbare Methode involvire, um den Gehalt an Chinabasen in den Chinarinden und dadurch den Werth derselben zu bestimmen, worüber nun aber schon Hesse (Berichte der deutsch. chem. Ges. zu Berlin IV, 692) mit verschiedenen Erörterungen auftritt, welche eine solche Methode ganz unsicher erscheinen lassen.

Zunächst macht Hesse darauf aufmerksam, dass es nicht richtig sey, den Werth der Chinarinden allein nach dem Gehalt an Chinin zu bemessen, wie solches De Vrij anzunehmen scheine, indem sonst die jüngst aus den Plantagen in Indien angekommenen Chinarinden in Amsterdam und London nicht zu so enorm hohen Preisen verkauft worden seyn würden, welchen sie nicht entsprächen, weil sie meist ja nur wenig und selbst gar kein Chinin enthalten hätten.

Dann bemerkt Hesse, dass der Werth der Chinarinden allerdings leicht durch das Polariskop zu ermitteln sey, wenn dieselben nur allein Chinin enthielten, dass aber die Chinarinden noch an-

dere Chinabasen zwar nicht immer alle und in gleichen Verhältnissen, aber doch immer in der Weise enthielten, dass die Beobachtung der Ablenkung, welche die Gesammtheit der Chinabasen einerseits und der davon in Aether schwer lösliche Theil anderseits bewirkt, nicht ausreiche, um daraus auch nur ein annähernd richtiges Urtheil über den Werth der Rinden fällen zu können, um so weniger, da die Ablenkung nur erst beim Chinin und Chinidin richtig bestimmt vorliege, aber die Feststellung derselben beim Cinchonin und Cinchonidin noch Einiges zu wünschen übrig lasse, wozu endlich noch komme, dass De Vrij etc. in den Chinarinden von Java noch eine amorphe Base und er selbst in denen aus Englisch-Indien nicht selten auch Paricin gefunden habe, deren optisches Verhalten noch so gut wie unbekannt sey (dazu gesellt sich auch die S. 73 dieses Berichts von Howard entdeckte neue Chinabase, welche nicht die von De Vrij zu seyn scheint.

Dagegen glaubt Hesse, dass sich der Gehalt an Chinin wahrscheinlich in der Weise werde ermitteln lassen, dass man die neutralisirte schwefelsaure Lösung sämmtlicher Chinabasen mit einem kleinen Ueberschuss von weinsaurem Kali-Natron ausfälle, den aus weinsaurem Chinin und weinsaurem Chinidin bestehenden Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure auflöse und die Lösung auf ihr Ablenkungsvermögen prüfe, indem anzunehmen sey, dass die grosse Differenz beider Basen im Polariskop auch bei den weinsauren Salzen derselben stattfinden werde.

Wenn einmal diese Einwürfe gegen die sinnreiche Methode von De Vrij zu beseitigen seyn sollten und dieselbe sich brauchbar erweisen würde, so werde ich den Modus agendi ausführlich vorlegen. Aber aufführen will ich das Rotationsvermögen der 4 Haupt-Chinabasen, wie es De Vrij nach seinen und Anderer Versuchen angibt und bei mehreren seiner im Vorhergehenden mitgetheilten Analysen von Chinarinden angewandt hat. Es rotirt danach das

Chinin in Alkohol aufgelöst um 184°,35 nach Links De Vrij
in saurer Lösung „ 287,16 „ Links & Alluard
Chinidin in Alkohol aufgelöst um 250°,75 nach Rechts (Pasteur)
in saurer Lösung — noch nicht bestimmt.
Cinchonin in Alkohol aufgelöst — noch nicht bestimmt.
in saurer Lösung um 190°,4 nach Rechts (Bouchardat).
Cinchonidin in Alkohol aufgelöst um 144°,61 nach Links (Pasteur).
in saurer Lösung — noch nicht bestimmt.

Im Vorhergehenden findet sich nach De Vrij angeführt, dass die von ihm so viele Male aufgeführte *amorphe Chinabase* nach Rechts rotirt. — Man sieht übrigens, dass die Chinabasen sich in dieser Eigenschaft so verschieden zeigen, um vermuthen zu können, dass damit wohl etwas zu erreichen sey, und wollen wir daher erwarten, ob es De Vrij wie er hofft gelingt, die von Hesse gemachten Einwürfe zu beseitigen und die Methode practisch anwendbar zu machen.

Verfälschung der Chinarinden mit Chinoidin. Bei der Mittheilung seiner neuen Werthbestimmung der Chinarinden für Fabrikanten macht Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 205 u. 226) darauf aufmerksam, dass man angefangen habe, schlechte Chinarinden mit Chinoidinlösungen zu bespritzen und wieder zu trocknen, um dieselben als nun reicher an Chinabasen zu verwerthen, dass sich aber dieser Betrug schon bei jener Werthbestimmung für Fabrikanten schon dadurch zu erkennen gebe, dass die aus der Petroleumätherschicht genommene und auf Papier abgestrichene Masse sich an der Luft rasch braun oder braunroth färbe, und dass es selbst vorkommen könne, dass dieselbe sich in der Petroleumätherschicht nicht zu einer zähen Masse ansammle, sondern darin als stark gefärbte lockere Krümeln umherschwimme.

Die Nachweisung einer solchen Verfälschung hat Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 449) weiter verfolgt und dabei in einer gesättigten Lösung von Phenyl-Alkohol (Carbolsäure) in Wasser (erhalten durch kräftiges Schütteln von 6 Theilen reinen Phenyl-Alkohols mit 100 Theilen reinem Wasser und Filtriren) ein geeignetes Mittel gefunden, indem diese Lösung in einer neutralen oder nur schwach sauren Chinoidinlösung eine je nach dem Gehalt schwächere oder stärkere milchige Trübung hervorbringt. Die Prüfung der Rinde damit geschieht nun auf folgende Weise:

Man reibt 5 Grammen der grob gepulverten Chinarinde mit 20 Cub. Centimeter *kaltem* Wasser, dem 2 C. C. einer verdünnten Schwefelsäure von 1,115 spec. Gew. zugesetzt worden sind, etwa 20 Minuten lang in einem Mörser zusammen, bringt die Masse nun auf ein Filtrum und lässt nach dem Abtropfen noch 5 C. C. Wasser deplacirend durchgehen. Von dem Filtrat bringt man 2 bis 3 C. C. in eine Proberöhre, fügt mittelst eines Glasstabes vorsichtig so viel Ammoniakliquor hinzu, dass sie möglichst ohne Fällung neutral geworden und sucht, wenn ja zufällig etwas dadurch abgeschieden seyn sollte, dieses durch etwas von dem Auszuge möglichst klar wieder aufzulösen. Dann bringt man 2 bis 5 Tropfen von der Phenylalkohollösung sorgfältig in der Art hinzu, dass sie sich oben auf schichten; da wo diese den Chinarindenauszug berühren, erzeugen sie eine weissliche dichte Trübung, wenn Chinoidin vorhanden ist. Verschwindet diese Trübung dann beim Durchschütteln, so schichtet man wieder einige Tropfen der Phenylalkohollösung ob auf, um dieselbe Trübung aufs Neue hervorzubringen. Bringt man darauf mehrere C. C. des Reagenzes hinzu, so wird die Mischung je nach der Menge des Chinoidins anhaltend milchig oder nur undurchsichtig trübe. Anderseits bringt man von dem neutral gemachten Chinarinden-Auszuge 1 bis 2 Tropfen in eine ruhige Schicht von der Phenylalkohollösung: bei Gegenwart von Chinoidin sieht man dann jene Tropfen in dieser Lösung von einer weissen wolkigen Trübung begleitet zu Boden sinken und auf diesem eine trübe Schicht erzeugen.

Ist die Chinarinde nicht mit Chinoidin verfälscht, stammt dieselbe aber aus einer alten Lagerung, so bemerkt man unter den-

selben Umständen ein leichtes Wölkchen von Trübung, aber nie so dicht, dass die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit gestört wird.

Mit einem in der Wärme, namentlich durch Kochen aus der Chinarinde bereiteten Auszuge kann obige Reaction nicht gemacht werden, weil dann schon immer dem Chinoidin angehörige Verwandlungsproducte von den Chinabasen erzeugt und in dem Auszuge vorhanden sind, welche die obige Reaction mit der Phenylalkohollösung hervorbringen würden. Dagegen durch das angeführte kalte Ausziehen wird hauptsächlich nur das betrügerischer Weise hineingebrachte Chinoidin in den Auszug gebracht.

Hager vermuthet, dass das Chinoidin auf die Weise in die Chinarinden eingebracht werde, dass man es in starkem Essig und Weingeist löse, mit der Lösung die Rinden besprenge und nachher mit Chinarindenpulver bestäube. Schwefelsäure oder Salzsäure, womit man das Chinoidin aufgelöst und incorporirt haben könnte, vermochte Hager in den mit Chinoidin imprägnirten Chinarinden wenigstens nicht aufzufinden.

China cuprea. So nennt Hesse die *falsche China*, welche, wie schon S. 72 mitgetheilt wurde, Chinabasen enthält und daher bei der Grahe'schen Probe ein rothes Brenzöl liefert, welche aber jeder Chinarinden-Kenner sofort für eine falsche China erklären würde. Flückiger hat es übernommen, diese Rinde pharmacognostisch und histologisch zu studiren und die Ergebnisse baldigst zu veröffentlichen, weshalb Hesse darüber nur das Folgende angibt.

Hesse hat diese Rinde früher mehrere Male der sogenannten „*Softbark*" von der Cinchona lancifolia var. obovata beigemengt gefunden, ohne sie weiter zu beachten, bis davon vor einigen Monaten 30 bis 40 Centner auf dem Londoner Markte zum Angebot gekommen waren, und dieselbe seit dem im englischen und deutschen Handel anzutreffen gewesen ist.

Diese Rinde besitzt eine so schöne rothe Farbe, dass sie sich schon dadurch von allen anderen echten und falschen Chinarinden unterscheidet. Sie gibt ein bläulichrothes Pulver und dieses mit Ammoniakliquor einen purpurrothen Auszug, der weisses Filtrirpapier unter dem Einflusse der Luft schön rosa färbt. Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugen in dem Auszuge einen amorphen braunrothen Niederschlag, und wird dieser wegfiltrirt und das klare gelbe Filtrat mit Ammoniakliquor übersättigt, so entsteht anfangs nur eine violette Färbung, worauf aber bald eine Abscheidung von amorphen purpurnen Flocken folgt, die offenbar ein Verwandlungsproduct von der in der Flüssigkeit noch vorhandenen Gerbsäure betreffen. Diese Gerbsäure, welche schon in dem Auszuge von der Rinde mit Wasser vorkommt und mit Eisenchlorid eine grüne Färbung hervorbringt, scheint daher von der Gerbsäure, welche in echten Chinarinden und in der China nova von Buena magnifolia enthalten ist, verschieden zu seyn.

Kalkmilch gibt mit der Rinde einen intensiv dunkelgelbrothen Auszug, der an der Luft allmälig eine rothe Kalkverbindung (Chi-

naroth-Kalk?) absetzt, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit bringt mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt einen amorphen Niederschlag hervor, der sich von den Gallertsäuren nicht zu unterscheiden scheint, welche unter gleichen Umständen aus echten Chinarinden erhalten werden. In der davon abfiltrirten und mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit bewirkt Bleiessig eine reichliche Fällung von basischem chinasaurem Bleioxyd, woraus die *Chinasäure* durch Schwefelwasserstoff abgeschieden erhalten werden kann.

Bei der Prüfung auf Chinabasen fand Hesse in der Rinde aus 2 verschiedenen Bezugsquellen:

	a.	b.	
Chinin	1,20	1,26	Proc.
Chinidin	0,46	0,28	„
Cinchonin	0,22	0,24	„
Amorphe Basen	0,37	0,34	„

Cinchonidin und Paricin konnte Hesse in dieser Rinde nicht auffinden. (Hierbei bemerkt Ref. dass die hier Chinidin genannte Base von Hesse *Conchinin*, und die hier Cinchonidin genannte Base von Hesse *Chinidin* genannt wird, über welche Namenveränderung eine Rechtfertigung in den Jahresberichten für 1865 S. 152 und für 1862 S. 203 und S. 76 d. Ber. vorliegt.)

In Betreff des Chinins bemerkt Hesse, dass er diese Base völlig rein isolirt und gewogen habe. Ausserdem gibt er an, dass die amorphen Basen wirklich schon als solche in der Rinde enthalten seyen und nicht erst durch ihren Isolirungsprocess erzeugt worden wären, und dass sie mit Chlor und Ammoniak dieselbe grüne Färbung hervorbringen, wie Chinin und Chinidin, so dass sie mit Chinoidin identisch zu seyn schienen.

Das analytische Resultat von dieser Rinde erscheint Hesse um so erfreulicher, als man bis jetzt nicht hoffen dürfe, dass einstens die werthvolleren südamerikanischen Chinarinden durch die in Ostindien producirten genügend ersetzt werden könnten.

Umbelliferae. Dolden.

Aus den Harzen vieler *Umbelliferen* hat bekanntlich Sommer (Jahresb. für 1859 S. 43) durch trockne Destillation ausser einem farblosen und krystallisirbaren *Umbelliferon* genannten Körper auch ein schön blaues Brenzöl erhalten, und weise ich hier auf eine neue Untersuchung des letzteren von Kachler hin, über welche in der Pharmacie beim „Oleum Chamomillae“ speciell referirt werden wird, aus welcher hervorgeht, dass dieses Oel eine andere chemische Beschaffenheit hat, als aus der Untersuchung von Mössmer (Jahresb. für 1861 S. 46) folgte, und dass es mit dem blauen Kamillenöl identisch ist.

Pimpinella Anisum. Wiewohl die Anisfrüchte in Holland schon einmal vor etwa 11 Jahren (Jahresb. für 1859 S. 45) mit Schierlingsfrüchten bis nahe zur Hälfte untermischt vorgekommen

sind und die davon beobachteten nachtheiligen Folgen eine völlige Unterdrückung einer solchen giftigen Beimischung hätten erwarten lassen, so hat sie sich doch noch einmal obschon im geringeren Grade wiederholt, indem bei einer Versammlung der Apotheker im Departement zu Amsterdam im Juny 1870 (Berichten van de Nederlandsche Maatschappy ter Bevordering der Pharmacie 1870 Nr. 17 p. 310) eine Probe Anisfrüchte vorgelegt wurden, welche nur 3 Proc. Schierlingsfrüchte und daneben 5 Proc. Fenchelfrüchte beigemengt enthielten, und ausserdem wurde noch darauf aufmerksam gemacht, dass die Schierlingsfrüchte zuweilen auch mit den Samen einer gelben Spielart von *Nigella sativa* verfälscht und in den Handel gebracht würden.

Ptychotis Ajowaen. Ueber diese in Indien sehr geschätzte und häufig medicinisch angewandte Umbellifere macht Cooke (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 1007) verschiedene Mittheilungen. Zunächst ist er der Meinung, dass sie in der europäischen Praxis unbekannt sei, während sie doch als Arzneigewächs alle Beachtung verdiene. Dies ist aber wohl nur so zu verstehen, dass die früher davon gebräuchlichen Früchte (Semen Ajowaen) schon lange in Vergessenheit gerathen sind, dass aber das Oel aus denselben in neuester Zeit (Jahresb. f. 1869 S. 86) mehrseitige Aufmerksamkeit erregt hat.

Dann stellt Cooke alle die vielen Namen auf, welche diese Pflanze in den verschiedenen orientalischen Sprachen führt, und knüpft daran eine kurze botanische Beschreibung derselben mit Abbildung ihrer Früchte in Holzschnitt, sowie die medicinischen Zwecke, zu welchen die Indianer sie verwenden. Besonders gebrauchen dieselben ein über die Früchte abdestillirtes Wasser, *Sison Cordial* und *Omum Water* genannt, welches auch Aufnahme in der indischen Pharmacopoe gefunden hat (bei der Bereitung desselben scheint das Oel gewonnen zu werden, welches aus Ostindien nach England gekommen ist, vrgl. Jahresb. f. 1868 S. 389).

Heracleum Sphondylium. In dem flüchtigen Oel der Früchte dieser Umbellifere hatte Zincke vor etwa 2 Jahren (Jahresb. für 1869 S. 85)

Primären Octyl-Alkohol (Capryl-Alkohol),
Capronsaures Octyloxyd,
Essigsaures Octyloxyd

und in dem damit überdestillirten Wasser freie *Capronsäure* und *Essigsäure* gefunden. Eine Portion von 200 Grammen des genannten Oels, welche in London dargestellt und von H. Müller eingesandt worden war, setzte Zincke in den Stand, gemeinschaftlich mit Franchimont (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin IV, 822) die Versuche mit dem Oel weiter fortzusetzen, wodurch nun auch noch ein oder zwei Säureäther von *Hexyl-Alkohol* (Capronyl-Alkohol $= C^{12}H^{28}O^{2}$) und gewöhnliche *Buttersäure* darin aufgefunden worden sind, welche das vorige Mal noch nicht sicher

nachgewiesen werden konnten, und welche nun auf folgende Weise daraus isolirt wurden:

Das Oel wurde einer fractionirten Destillation unterworfen und der zwischen +201 und 206° davon übergehende Theil mit einer Lösung von Kali in Alkohol zersetzt. Als dann der Alkohol grösstentheils von der Flüssigkeit abdestillirt worden war und der Rückstand mit Wasser verdünnt wurde, blieben in der Flüssigkeit die Kalisalze von Essigsäure und normaler Buttersäure aufgelöst, während sich ein Gemisch von Octyl-Alkohol und Hexyl-Alkohol abschied, wovon der letztere zwischen +153 und 155° abdestillirte und der erstere zwischen +187 und 192° nachfolgte. Es ist dabei nicht entschieden nachgewiesen worden, wie die beiden Säuren in dem natürlichen Oel an Octyloxyd und Hexyloxyd gebunden und vertheilt waren. Bei einem Vergleich mit den früheren Resultaten will es jedoch scheinen, als wenn die Buttersäure, wenigstens wesentlich, an Hexyloxyd gebunden sey.

Der so erhaltene *normale* Hexyl-Alkohol ist ein öliges und farbloses Liquidum, welches durchdringend und angenehm aromatisch riecht, sich nicht mit Wasser mischt, 0,819 spec. Gewicht bei +23° hat und bei +156°,6 siedet.

Franchimont & Zincke haben aus diesem Alkohol auch *Hexyljodür* $= C^{12}H^{26}J$ u. *essigsaures Hexyloxyd* $= C^{12}H^{26}O + C^{4}H^{6}O^{3}$ auf gewöhnlichen Wegen dargestellt und beschrieben, worüber das Weitere in der Abhandlung nachgelesen werden muss.

Scorodosma foetidum. Vom *Stinkasant* hat Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 232) fünf verschiedene Proben analysirt und darin gefunden:

Oleoresin	34,25	41,47	61,80	37,86	28,88
Alkoholisches Harz	2,23	2,42	1,13	1,62	1,20
Gummi, Feuchtigkeit	6,02	12,10	21,87	8,82	7,83
Unreinigkeiten . .	57,50	44,01	15,20	51,70	62,09

Das *Oleoresin* scheint ein Gemisch von flüchtigem Oel und Harz, und das *alkoholische Harz* das reine Harz auszudrücken.

Die Sorten waren im Hafen von Philadelphia angekommen und von dem hier angestellten Droguen-Inspector aus verschiedenen Packungen entnommen worden. Sie gehören der „Asa foetida amygdaloidea" an, und waren als verfälscht zurückgestellt worden in der Meinung, dass eine gute Asa foetida ganz frei von Gyps seyn müsse.

Die oben angeführten Unreinigkeiten bestanden aber aus Gyps und Pflanzenfragmenten, und von deutschen Pharmaceuten würden alle diese Proben wohl sicher zurückgewiesen werden.

Menispermeae. Menispermeen.

Anamirta Cocculus. In den vorhergehenden Jahresberichten namentlich für 1863 S. 36 und für 1864 S. 81 ist mitgetheilt worden, wie der narkotisch wirkende Bestandtheil der Kokkelkörner, das

Pikrotoxin eine Zusammensetzung und solche chemische Verhältnisse ausgewiesen hat, dass man es bald für eine starke bald schwache organische Base, bald für eine organische Säure und bald für ein Glucosid halten zu müssen glaubte. Gaabe hat nun diesen Körper aus den Kokkelkörnern dargestellt und zur Feststellung der chemischen Natur desselben aufs Neue studirt. Seine Arbeit darüber ist mit der goldenen Suworow-Medaille gekrönt und von der „Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland X, 449—464 und 481—495" ausführlich mitgetheilt worden.

Die *Bereitung* geschah auf folgende Weise: Die sorgfältig entschälten Samenkerne wurden zerstampft und so oft wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis dasselbe keinen bitteren Geschmack mehr annahm. Die vermischten Abkochungen wurden dann bis zur Syrupconsistenz verdunstet, der Schleim daraus durch Alkohol abgeschieden, filtrirt, das Filtrat mit Thierkohle behandelt, wieder filtrirt, die Kohle mit heissem Wasser nachgewaschen, und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. Nach wiederholtem Weiterverdunsten und Reinigen der gesammelten Krystalle wurden aus den Kokkelkörnern 5 Procent eines blendend weissen Pikrotoxins gewonnen.

Gaabe nimmt für das Pikrotoxin die schon von Barth aufgestellte Zusammensetzungsformel $= C^{24}H^{28}O^{10}$ an, und dann hat er das Pikrotoxin wiederholt mit Kalilauge, Barythydrat, verdünnter Schwefelsäure und mit Eisessig behandelt, ohne dabei characteristische Verbindungen oder Substitutionen oder Spaltungen zu erzielen. Bei den Verdunstungen des Pikrotoxins mit den genannten Agentien blieb immer eine Masse zurück, worin je nach den Umständen wohl noch unverändertes Pikrotoxin vorkommen kann, worin aber dasselbe, wie schon Barth fand, mehr oder weniger und selbst ganz zersetzt und gefärbt worden ist, und zwar, wie aus zahlreichen Analysen hervorzugehen scheint, in der Weise, dass es Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser verloren, aber zugleich auch Sauerstoff aufgenommen hat, und gab nur der Rückstand, welcher beim Verdunsten von 1 Theil Pikrotoxin mit 2 Theilen Eisessig bis zur Trockne hinterblieb, direct und ohne weitere Behandlung bei der Analyse Resultate, wonach Gaabe die Formel $C^{24}H^{24}(2C^{4}H^{6}O^{3})O^{10}$ berechnet, wonach derselbe ein Pikrotoxin seyn würde, worin 2 Aequivalente Wasserstoff durch 2 Atome Essigsäure substituirt worden wären, in Folge dessen Gaabe das Pikrotoxin für einen Aether (Ester) halten zu dürfen glaubt, dass es also zu einem unbekannten polyatomigen Alkohol in einem Verhältniss stehe, wie z. B. der Mannid $= C^{12}H^{20}O^{8}$ zum Mannitan $= C^{12}H^{24}O^{10}$ (Jahresb. für 1856 S. 138).

Jedenfalls hat das Pikrotoxin auch bei diesen Versuchen sich wieder so beschaffen gezeigt, dass man es weder für eine Säure noch für ein Glucosid und noch viel weniger wegen des mangelnden Gehalts an N für eine organische Base zu halten berechtigt ist, und die neue Ansicht von Gaabe, nach welcher es ein Ester (Aether) seyn soll, dürfte wohl erst noch weiter zu verfolgen und zu be-

gründen seyn. Warum aber will man es nicht einfach für einen eigenthümlichen neutralen Hörper erklären?

Paeoniaceae. Päoniaceen.

Cimicifuga s. *Actaea racemosa.* Mit der besonders in Amerika gebräuchlichen Wurzel dieser Päoniacee hat Conard (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 151) chemische Versuche angestellt, um die wesentlichen Bestandtheile darin genauer kennen zu lernen. Er wandte dazu frische am Ende July ausgegrabene Wurzeln an.

Bei einer Destillation derselben mit Wasser konnte kein flüchtiger Bestandtheil nachgewiesen werden, auch nicht, wenn die Destillation der Wurzel mit Wasser und einem Zusatz von Kalilauge wiederholt wurde. Dagegen scheint Conard einen eigenthümlichen neutralen und krystallisirbaren Körper daraus auf folgende Weise erhalten zu haben:

Er liess die zerkleinerte Wurzel 4 Wochen lang mit starkem Alkohol maceriren und versetzte den dann abfiltrirten Auszug so lange mit einer Lösung von Bleizucker, bis dadurch kein Niederschlag mehr entstand. Dieser wurde nun abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, wieder filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der dabei verbleibende Rückstand wurde zerrieben und wiederholt mit Benzin behandelt, welches daraus eine widrig riechende fettige Substanz auszog. Der hierbei gebliebene und von Benzin befreite Rückstand wurde auf einem Filtrum mit Wasser gewaschen, getrocknet, in der 16fachen Menge eines starken Alkohols aufgelöst, diese Lösung für $3^1/_2$ Pfund angewandter Wurzeln mit 120 Gran reiner und mit etwas Wasser durchfeuchteter Thonerde vermischt, unter öfterem Durchschütteln 24 Stunden lang stehen und dann damit freiwillig austrocknen gelassen. Das zurückgebliebene helle Pulver wurde auf einem Filtrum deplacirend bis zur Erschöpfung mit heissem Alkohol behandelt und der durchgegangene Alkohol verdunsten gelassen, wobei nun der neue Körper zurückblieb, in Gestalt einer hellgelben krystallinischen Masse, welche keine bestimmt geformte Krystalle darbot, sondern ein massiges Ansehen hatte, etwa wie eine kleine Menge der Krystallmasse von schwefelsaurer Thonerde. Unter einem Mikroscop erschien die Masse deutlicher krystallisirt, etwa wie Rohzucker (Rock Candy).

Wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser schmeckt dieser Körper nur wenig, aber in seiner Lösung in Alkohol schmeckt er ausserordentlich scharf wie die Wurzel selbst. Er löst sich in kaltem und noch mehr in heissem Alkohol, in Chloroform, und nur wenig in Aether, ist aber ganz unlöslich in Benzin, Terpenthinöl und Schwefelkohlenstoff. Er schmilzt beim Erhitzen und verbrennt dann ohne Rückstand. Seine Lösungen reagiren völlig neutral. Er vereinigt sich weder mit Basen noch mit Säuren, weist keinen Gehalt an Stickstoff aus und verhält sich überhaupt wie ein neutraler stickstofffreier Bitterstoff.

Ranunculaceae. Ranunculaceen.

Nigella sativa. Diese Ranunculacee ist von Flückiger (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 161) geschichtlich, botanisch und pharmacognostisch abgehandelt worden, woraus ich hier hervorhebe, was Flückiger über die Bestandtheile der von derselben bekanntlich officinellen

Semen Nigellae neu ermittelt hat. Von dem *flüchtigen Oel* derselben bekam er etwas weniger wie Reinsch (Jahresb. f. 1842 S. 318). Dasselbe besass einen schwachen an Petersilie erinnernden Geruch und eine ausgezeichnet blaue Fluorescenz. In einer 50 MM. langen Säule lenkt es das polarisirte Licht um 9°,8 nach Links. Bei einer Rectification in einem Strom von Kohlensäuregas ging der grösste Theil davon bei +256° über, und dieser Theil wurde bei einer Elementaranalyse nach der Formel $C^{40}H^{68}O^{2}$ zusammengesetzt gefunden, welche Flückiger rationell und modern mit $2C^{10}H^{16}+H^{2}O$ aufstellt. Der dabei noch rückständige Theil des Oels besass kein Rotationsvermögen und wurde nach der Formel $C^{16}H^{32}$ zusammengesetzt gefunden.

Von dem *fetten Oel* dieser Samen erhielt Flückiger durch Ausziehen mit Aether 25,6 Procent. Durch das mit ausgezogene flüchtige Oel besass es ebenfalls eine schwache blaue Fluorescenz. Es schied bei —15° noch kein starres Fett ab und bestand daher grösstentheils aus Elain, enthielt aber doch nicht unbedeutende Mengen von Palmitin und Myristin, indem nach der Verseifung aus der Elainsäure ein Gemisch von Palmitinsäure und Myristinsäure auskrystallisirt erhalten werden konnte.

Den eigenthümlichen Bestandtheil, welchen Reinsch *Nigellin* genannt, aber nicht befriedigend studirt hat, scheint Flückiger darzustellen nicht versucht zu haben.

Aconitum Napellus. Aus einer am 18. November 1870 in der Versammlung der Aerzte zu Upsala gehaltenen und dann 1871 in den „Upsala Låkareförenings Förhandlingar VI, 239—257" gedruckten Vorlesung von Fristedt über den „Sturmhut in medicinischer Hinsicht" glaube ich die folgenden pharmacognostischen Verhältnisse hervorheben und hier mittheilen zu müssen.

Gleichwie die Preussische Pharmacopoe hat auch die neue schwedische Pharmacopoe vom Jahr 1869 die Wurzeln von Aconitum Napellus als ein neues rohes Arzneimittel aufgenommen und wie jene *Tubera Aconiti* genannt, nach beiden Pharmacopoeen gesammelt von den bekanntlich unverhältnissmässig viel wirksameren wildwachsenden Pflanzen.

Nun zeigt Fristedt wohl ganz entscheidend, dass diese Drogue wegen ihrer morphologischen und physiologischen Verhältnisse durchaus nickt den botanischen Begriffen von „Knollen" entspricht, sondern eine fleischige oder knollenartige wahre Wurzel ist und dass sie daher nothwendig wieder wie früher *Radix Aconiti* genannt werden muss.

Ferner hat Berg dieser Wurzel einen 4- bis 7-zackigen auf dem Querschnitt sogleich erkennbaren Kern beigelegt und denselben auch in seinem „Anatomischen Atlas zur pharmaceutischen Waarenkunde“ auf Tafel 24 bildlich dargestellt. Fristedt hat nun gefunden und nachgewiesen, dass ein so gestalteter Kern allerdings darin vorhanden ist, aber nur auf eine gewisse Länge in ihrem oberen dicken Theile beschränkt: Die officinelle von Nebenwurzeln befreite Hauptwurzel ist bekanntlich spindelförmig und oben wegen eines stark verdickten und mit einigen sehr kurzen Stengelgliedern in den Stengel übergehenden Wurzelkopf fast keulenförmig, an welchem letzteren sich entweder nur erst eine Knospe oder aus dieser bereits schon ein kurzer Ausläufer und an diesem eine neue Wurzel entwickelt hat. Der erwähnte Wurzelkopf selbst, der daraus entwickelte kurze Ausläufer (Seiten- oder Quer-Ast genannt) und der untere dünnere Theil der Hauptwurzel zeigen auf einem Querschnitt nur einen dunkleren Cambiumring zwischen Kern und Rinde, aber in einer gewissen ziemlichen Höhe von unten an bis an den Wurzelkopf zeigt die Hauptwurzel den genannten 5—7-zackigen Kern, und liegt gerade darin, sowie in der relativen Dicke des Kerns im Verhältniss zur Rinde das Characteristische, wodurch diese Wurzel erkannt und von denen der anderen Aconitum-Arten unterschieden werden kann, wiewohl diese Kennzeichen immerhin beschränkt bleiben und eine Beurtheilung der Drogue oft unsicher lassen können, was Fristedt namentlich bei der Musterung einer grösseren Portion dieser Wurzel im Handel zu erfahren Gelegenheit hatte. Alle Stücke derselben waren zwar untereinander so übereinstimmend und der Wurzel von Aconitum Napellus so entsprechend, dass man nach dem ersten Blick die ganze Waare für echt hätte halten können; bei einer genaueren Betrachtung erwiesen sich dann auch die meisten als echt, aber einige Stücke waren die Wurzel von Aconitum variegatum, und wiederum andere standen zwischen dieser und der echten, ohne entscheiden zu können, welchen Ursprung sie haben mochten. Dazu kommt noch, dass die Handelswaare frischer oder älter und dadurch entsprechend wirksamer und unwirksamer seyn kann, und dass sie auch häufig genug ganz oder theilweise aus den nur unsicher durch die Grösse unterscheidbaren, weit weniger wirksamen Wurzeln von cultivirten Pflanzen besteht.

Da nun Aconitum Lycoctonum in Schweden häufig genug vorkommt, eine ganz eigenthümliche, leicht und sicher festzustellende Wurzel besitzt und diese, mag sie nun nach Hübschman und Flückiger (Jahresb. für 1870 S. 168) kein Aconitin, sondern ein eigenes Lycoctonin enthalten, nach Schroff (Jahresb. für 1861 S. 54) aber eben so, nur weit kräftiger wirkt, wie die von Aconitum Napellus, so glaubt Fristedt zu chemischen und pharmacologischen Versuchen auffordern zu sollen, um zu erfahren, ob man nicht weit zweckmässiger und sicherer die Wurzel von Aconitum Lycoctonum für die von Aconitum Napellus im Arzneischatz aufnehmen könne.

Inzwischen sind die vieljährigen und so erfolgreichen pharmacologischen und zugleich pharmacognostischen Studien über die verschiedenen Aconitum-Arten und deren wesentlichen Bestandtheile vom Regierungsrath und Professor von Schroff in Wien (Jahresb. für 1870 S. 160) von dem hoffnungsvollen Sohn desselben in gleichen Beziehungen fortgesetzt und die Resultate davon in der S. 4 sub 39 in der Literatur dieses Berichts aufgeführten Broschüre niedergelegt worden. Der Zweck dabei war, die noch unerledigt gebliebenen Zeitfragen aufzuklären, und hebe ich daraus nur das hervor, was der Pharmacognosie angeht. Zunächst beschäftigt sich derselbe darin mit

Aconitum Lycoctonum in ihren beiden bekannten Spielarten mit *gelben* und mit *blauen* Blumen.

Ueber die *gelbblühende* uns wohlbekannte Pflanze, welche als die eigentliche Naturform angesehen wird, hatte bereits Schroff d. Ä. die pharmacognostischen und pharmacologischen Verhältnisse (Jahresb. für 1870 S. 167) ermittelt, und Hübschmann bekanntlich nachher darin ein *Lycoctonin* und ein *Acolyctin* als neue Basen aufgestellt, die letztere aber nachher mit dem *Napellin* für identisch erklärt, welches Derselbe einige Jahre vorher neben Aconitin aus Aconitum Napellus erhalten haben wollte, und suchte dann Flückiger die Existenz von sowohl dem Lycoctonin als auch dem Napellin (Acolyctin) ausser Zweifel zu setzen. Da nun Schroff d. Ä. in dieser Lycoctonum-Art nach Wirkung etc. eine reiche Quelle von wahrem Aconitin erkannt hatte, so erschien es natürlich wünschenswerth, die beiden Hübschmann'schen neuen Basen zur Vergleichung mit Aconitin auf ihre Wirkungen zu prüfen, wozu 4 *Napellin*-Proben (3 von Merck und 1 von Gehe et C.) und 1 *Lycoctonin*-Probe von Merck vorlagen. Das Specielle über die damit angestellten pharmacologischen Versuche gehört natürlich nicht hierher, aber hervorheben will ich daraus a) in Betreff der Napellinproben, dass 2 ältere davon um vieles giftiger wirkten wie die dritte, dass Schroff d. J. daher die giftigeren Proben *Napellin* und das weniger giftige dagegen wieder *Acolyctin* nennt, und dass die unter dem Namen *Napellin* im Handel cursirenden Präparate in chemischer und in pharmacologischer Beziehung mancherlei Verschiedenheiten darbieten, dass jedoch die älteren Proben davon bei Warmblütern dieselbe Wirkung wie Aconitin, aber schwächer besitzen, und dass sie überhaupt die Wirkungen pharmaceutischer Präparate von Aconitum Lycoctonum nicht zu erklären vermögen, und b) in Rücksicht auf das *Lycoctonin*, dass dasselbe eben so, wie das Napellin wirkt, aber schwächer, selbst auch wie das von ihm wieder aufgestellte *Acolyctin*.

Von der *blaublühenden* Pflanze, dem *Aconitum septentrionale* Koelle, welche als Spielart von der vorhergehenden betrachtet wird, hatte Schroff d. J. Gelegenheit, in ihrer Heimath selbst Wurzeln auszugraben und für seine Versuche mit nach Wien zu nehmen. Dieselbe wächst nämlich im Süden von Norwegen, in Lappland, Russland, auf den Karpathen in Ungarn, Gallizien, Buko-

wina, Siebenbürgen und im Banate, und sammelte Schroff d. J. davon selbst etwa $5^3/_4$ Loth auf einem Ausfluge von Christiania nach dem romantischen Ringerike in der auf den Felsen führenden Schlucht Krogkleben. Die Wurzel hat dieselbe Beschaffenheit, wie sie Schroff d. Ä. von der gelbblühenden Pflanze beschrieben hat (Jahresb. für 1861 S. 54).

Zunächst verfertigte ihm der Apotheker Ploy aus der Wurzel ein Alkoholextract, um mit demselben die Wirkungen auf dem lebenden Organismus zu erforschen, und die Resultate, welche Schroff d. J. damit bekam und deren Mittheilung ich der Toxicologie überweise, waren von denen der käuflichen Lycoctonum-Basen so abweichend, dass Schroff d. J. in dieser blaublühenden Form einen anderen eigenthümlichen Bestandtheil anzunehmen und aufzusuchen sich veranlasst sah, um so mehr, als Adelheim (Jahresb. f. 1869 S. 533) aus cultivirtem Aconitum Lycoctonum einen eigenthümlichen Körper erhalten zu haben scheine, ohne dass er denselben auch nur einigermaassen klar und sicher stellt, und ohne anzugeben, ob er die blau- oder, wie wohl wahrscheinlicher, die gelbblühende Form der Pflanze in Händen hatte. Schroff behandelte daher den übrig gebliebenen Rest des Alkohol-Extracts aus der Wurzel von der blaublühenden Form der Pflanze chemisch auf folgende Weise:

Das Extract (9,47 Grammen) wurde in schwefelsäurehaltigem Wasser durch 36stündige Macerirung bei Zimmerwärme aufgelöst, eine ungelöste dunkelgrüne schleimig-harzige Masse abfiltrirt, das noch saure Filtrat mit Petroleumäther ausgeschüttelt, und die Auszüge mit demselben verdunstet, wobei ein farbloser Rückstand blieb, der sich mit concentrirter Schwefelsäure braunroth färbte, welche Färbung dann langsam in Purpur und später unter Ausscheidung von violetten Flocken in Blassröthlich überging. Eine Lösung des farblosen Rückstandes in verdünnter Schwefelsäure erzeugte mit Phosphormolybdänsäure sehr langsam einen weisslichen Niederschlag, der sich allmälig grünlich färbte. Wurde hierauf die mit Petroleumäther ausgeschüttelte saure Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht, so erzeugte sie eine gelbe voluminös-flockige Ausscheidung, welche sich nach dem Hinzufügen von Benzin (zum halben Volum von der Flüssigkeit) beim öfteren Schütteln während 12 Stunden fast völlig darin auflöste. Nach dem Abheben der Benzinlösung wurde das Ausschütteln mit Benzin nochmals wiederholt, dann beide Benzin-Auszüge vermischt, verdunsten gelassen, der trockne Rückstand in schwefelsäurehaltigem Wasser wieder aufgelöst, die Lösung von einem ungelösten gelblichen Rückstande abfiltrirt, das Filtrat mit Ammoniak versetzt, der dadurch entstandene weisse und voluminöse Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet, worauf er von den 9,47 Grammen Extract 0,47 Gr. wog. In diesem Körper glaubt nun Schroff d. J. eine

Neue Aconitbase aus dem blaublühenden Aconitum Lycoctonum gefunden zu haben. Derselbe löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit blass rosenrother Farbe, welche langsam unter Abschei-

dung von Flocken verblasste. Von 90procentigem Alkohol wurde er aufgelöst und die Lösung gab beim raschen freiwilligen Verdunsten theils Krystalle und theils eine *amorphe klare Masse* (B.), welche sich dann mit Zurücklassung der *Krystalle* (A.) in kaltem absolutem Alkohol auflöste.

A. Die genannten *Krystalle* lösten sich in heissem starken Alkohol, die Lösung zeigte eine schwache Fluorescenz im röthlich blauen Lichte und lieferte beim Verdunsten in sehr gelinder Wärme unter anfänglicher Absetzung von wenig Krystallen ein dünnes syrupförmiges Liquidum, woraus auch nach längerem Stehen keine weitere Krystallisation erfolgte. Wasser trübte das Liquidum und schied durch mehr Wasser und Abdunsten eines Restes vom Alkohol eine rein weisse Masse aus, welche unter einem Mikroscop deutlich ausgebildete Prismen und sechsseitige Tafeln erkennen liess. Diese Krystalle erwiesen sich stickstoffhaltig, reagirten bestimmt alkalisch und verflüchtigten sich völlig (wahrscheinlich aber doch wohl nach erfolgter Zerstörung?). Sie lösten sich bei +18°,75 in 1357 Theilen Wasser, beim Erhitzen aber schon in weniger Wasser und beim Erkalten schieden sich dann rasch wieder Krystalle ab. Bei 18°,75 löste sich ferner ein Theil der Krystalle in 80 Theilen eines 80procentigen Alkohols auf, und aus dieser Lösung schieden sich dieselben beim langsamen Verdunsten völlig ausgebildet vorzugsweise als sechsseitige Tafeln bis zu 2 Millimeter im Durchmesser wieder ab. Concentrirte Schwefelsäure löste die Krystalle kalt und bis zu +100° ohne Färbung auf, und dasselbe ist auch der Fall sowohl mit der Schwefelsäure, nachdem ihr eine Spur Salpetersäure zugesetzt worden, als auch mit reiner Salpetersäure. Die Krystalle erzeugten weder beim Verdunsten mit syrupdicker Phosphorsäure, noch durch eine Lösung von Chlorkalk allein oder mit Salzsäure irgend eine Farbenreaction. Eben so negativ verhielt sich die Lösung der Krystalle in concentrirter Schwefelsäure gegen Dämpfe von Brom. Eine Spur Salpeter in Schwefelsäure mit den Krystallen in Berührung gesetzt, brachte eine schön und rein citronengelbe Lösung hervor, deren Farbe beim Erwärmen noch mehr hervortrat und dann lange anhielt. Die Krystalle reduciren Chromsäure und chromsaures Kali. Eine Lösung der Krystalle in verdünnter Schwefelsäure gab mit Phosphormolybdänsäure eine weissliche flockige Fällung, welche langsam grünlich blau wurde. Die Lösungen der Krystalle in Wasser und Alkohol schmeckten rein bitter, welchen Geschmack die Krystalle selbst auf der Zunge nur langsam hervorriefen.

B. Die von den Krystallen abgeschiedene Lösung der *amorphen klaren Masse* in Alkohol lieferte beim langsamen Verdunsten nur anfangs einige wenige Krystalle, und wurde sie daher unter Zusatz von Wasser, welches sie trübte, zur Trockne verdunstet, worauf der Rückstand, in verdünntem Alkohol aufgelöst und filtrirt, eine Lösung gab, woraus beim Verdunsten krystallinische Massen anschossen. Die Mutterlauge davon wurde zur Trockne verdunstet, und der Rückstand davon sowohl als die krystallini-

schen Massen in verdünnter Essigsäure gelöst. Beide Lösungen wurden nun vermischt und mit Ammoniak ausgefällt, wobei ein weisser voluminöser Niederschlag entstand, der sich wieder eben so verhielt, wie der oben angeführte, und daher auch bei der gleichen Behandlung regelmässige Krystalle lieferte, welche in ihren Eigenschaften vollkommen mit denen in A übereinstimmten (daraus scheint also wohl zu folgen, dass der erzielte Körper schwer, nur unter gewissen Umständen und bei Gegenwart einer gewissen Menge von Wasser krystallisirt und daher jedesmal theilweise amorph auftritt).

Wegen der kleinen Menge war Schroff d. J. nicht im Stande, mit dem so dargestellten Körper eine Elementar-Analyse vorzunehmen und Salze damit herzustellen. In letzterer Beziehung hat er aber doch so viel erkannt, dass dieser Körper wohl characterisirte Salze mit Säuren bilden kann, dass er also eine organische Base ist, welche er als eine *neue Aconitbase* annimmt, weil sie sich von den hier in Betracht kommenden und bekannten Basen wesentlich unterscheide, nämlich 1) vom *Napellin* dadurch, dass dieses *amorph*, die neue Base aber *krystallisirt* sey; dass das Napellin leicht, die neue Base aber nur schwer von Wasser gelöst werde und dass die neue Base durch Ammoniak gefällt würde, was beim Napellin und bei dem anscheinend wieder anzunehmenden 2) *Acolytin* nicht stattfinde; 3) vom *Lycoctonin* dadurch, dass es wohl krystallisire, aber anders geformte Krystalle (lange Prismen und Nadeln) bilde; dass es leichter in Wasser löslich sey und die Krystalle daher auf der Zunge sogleich einen bitteren Geschmack hervorbringen, und durch die Fähigkeit nach dem Schmelzen in Berührung mit Wasser wieder krystallinisch zu werden, was bei der neuen Base nicht stattfinde; und 4) von dem Geiger'schen *Aconitin* durch ihre Krystallisirbarkeit und durch das negative Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure (vrgl. den Artikel „Aconitinum“ weiter unten in der Pharmacie).

Einen Namen hat Schroff der neuen Aconitbase nicht gegeben. Durch dieselben bekommen aber die Hübschmann'schen Lycoctonumbasen, wenigstens wie sie der Handel darbietet, eine sehr fragliche Stellung; können wir es nun durch die pharmacologischen Versuche als entschieden ansehen, dass das Alkoholextract aus beiden Formen von Aconitum Lycoctonum eine gleiche qualitative physiologische Bedeutung besitzt, das von der blaublühenden Form aber ungleich kräftiger wirkt, so müssen beide Formen offenbar auch einerlei Körper enthalten, der in der blaublühenden Form nur reichlicher vorkommt; zeigt ferner die von Schroff d. J. neu dargestellte Base diese Wirkung unzweifelhaft identisch, nicht aber die Hübschmann'schen Basen (Napellin und Lycoctonin), wenigstens so weit sie der Handel darbietet, so müssen diese letzteren verschiedene Körper seyn, deren Ursprung und Bedeutung noch nicht sicher enträthselt werden kann, und steht dabei wohl die Frage frei: sind sie durch die Bereitung mehr

oder weniger veränderte Körper, deren natürliche Form nun die von Schroff d. J. dargestellte Base ist?

Aconitum Napellus. Indem Schroff d. J. ferner die Wirkungen des aus den Wurzelknollen dieser Aconitum-Art dargestellten sogenannten *deutschen Aconitins*, wie sie durch seinen Vater und Andere erforscht und bekannt sind, mit denen seiner neuen Base vergleicht, kommt er zu dem Schluss, dass es als ein von dieser ganz bestimmt verschiedener Körper angesehen werden muss. — In pharmacognostischer Beziehung hat Schroff d. J. auf Veranlassung vom Apotheker Kalbruner 33 Jahr alte Knollen von Aconitum Napellus auf ihre Wirksamkeit geprüft und gefunden, dass sie dieselbe noch ungefähr eben so stark wie frische Knollen besassen, dass also das Wirksame darin nicht erheblich zersetzt wird und verloren geht, wenn man die Knollen nur rechtzeitigt einsammelt, vorsichtig trocknet und sorgfältig verwahrt.

Aconitum ferox. Da es in Folge der neueren Verhandlungen, namentlich der von Flückiger (Jahresb. für 1870 S. 166) über Aconitbasen und deren Ursprung vielleicht den Anschein hätte gewinnen können, dass sein Vater früher die Knollen nicht wirklich und ausschliesslich von Aconitum ferox, sowie auch nur die Base daraus zu seinen Versuchen angewandt hätte, so weist Schroff d. J. authentisch nach, dass solches in der That doch der Fall gewesen sey, und dass daher Alles, was sein Vater sowohl über die Knollen als auch über die Base daraus damals veröffentlicht habe, ganz bestimmt auf Aconitum ferox bezogen werden müsse.

In einem Anhange zu vorstehender Arbeit gibt Schroff d. J. in der citirten Broschüre S. 55—65 auch sehr interessante Nachrichten über

Aconitknollen aus China, ohne dieselben sicher mit ihrem Ursprung identificiren zu können. Ref. kann hier bis auf Weiteres nur darauf hinweisen.

Aconitum heterophyllum. Am Schluss seiner Abhandlung gibt Schroff d. J. nun noch eine sehr genaue Beschreibung der Knollen dieser Aconitum-Art, um die seines Vaters (Jahresb. für 1868 S. 100) zu vervollständigen.

Diese Knollen stellen cylindrische oder länglich conische, stielrunde oder fast regelmässig vierkantige, am unteren Ende meist quer oder schief abgeschnittene Stücke, seltener kleine eiförmige oder spindelförmige Knollen dar, welche mit zahlreichen verhältnissmässig dicken Nebenwurzeln besetzt sind, und meist auf einer Seite eine mehr oder minder breite und tiefe, oft nur angedeutete Furche oder Rinne zeigen, die nur sehr selten ganz fehlt, in vielen Fällen aber der ganzen Länge der Wurzel nach entlang läuft. Sie sind aussen hell gelblichgrau, vorwiegend mit Längsrunzeln versehen, 16 bis 36 Millimeter lang, im grössten Durchmesser 7 bis 11 Millimeter dick, und 0,46 bis 2,62 Grammen schwer. Sie schmecken etwas schleimig und rein bitter. Der Querschnitt zeigt auf einer meist rein weissen Fläche in den oberen Partieen keinen geschlossenen Cambiumring, sondern 4 bis 6 getrennte und in der

Peripherie stehende Gefässbündel, welche einem mikroscopisch verhältnissmässig gross scheinenden Mark umstehen, worin in sehr seltenen Fällen noch ein etwas excentrisch stehendes Gefässbündel auftritt. Die Gefässbündel verlaufen in der Regel durch den grössten Theil der Wurzel getrennt, sehr selten tritt schon im Beginn des unteren Drittheils ein geschlossener Cambiumring auf.

In mikroscopischer Beziehung erscheint auf dem Querschnitt in den oberen Partieen nach aussen ein dünnes braunes Periderm, hierauf die schmale, aus 8 bis 12 Reihen sehr zusammengefallener und tangential gestreckter Zellen bestehende Mittelrinde, in welcher nur äussesst spärliche Steinzellen eingestreut sind, von der Innenrinde durch eine deutliche Kernscheide getrennt, deren dünnwandige Zellen weder durch Gestalt, noch Grösse, noch Dicke der Wände von denen der Kernscheide bei Aconitum Napellus oder Aconitum sinense sich unterscheiden Nach innen von derselben folgt eine der ganzen Peripherie des Querschnitts entlang laufende, aus mehreren Reihen tangential gestreckter Zellen bestehende Schicht, worauf die selbstständigen, von einander durch oft nur undeutliche Markstrahlen getrennten, den Bau der Nebenwurzeln wiederholenden Complexe folgen. Dieselben bestehen: aus abgerundeten viereckigen Zellen der Innenrinde, welche concentrisch um den Holzkörper gereiht sind und gegen das Cambium in deutlichen radialen Reihen angeordnet in die Elemente der Bast- und Markstrahlen, welche hier stellenweise deutlicher von einander sich abheben als bei Aconitum Napellus, übergehen; aus dem rundlichen oder häufiger 5—6-eckigen, aus mehreren Zellreihen bestehenden Cambiumringe; und dem centralen Holzkörper, der 3—5 Strahlen nach dem Cambium aussendet, welche 1–3 Reihen enger, kurzgliedriger, netzförmiger Spiroiden enthalten. Die Bastbündel stehen sowohl in der gemeinsamen Innenrinde, sowie in der der einzelnen Complexe theils in radialer Anordnung, theils ohne jede erkennbare Ordnung. Das Mark, welches mikroscopisch sich viel kleiner erweist, als es nach dem makroscopischen Ansehen den Anschein hat, besteht aus rundlich polygonalen Zellen, welche von den Zellen der Innenrinde jedes Complexes an Grösse nicht differiren und sich daher nur schwer von letzteren abgrenzen lassen. Ausser diesem als Norm geltenden Befunde, nach welcher jeder dieser Complexe auf dem Querschnitt rund und für sich bestehend erscheint, verschmelzen in manchen Fällen schon in den oberen Partieen zwei derselben, so dass statt der früheren runden Gestalt auf dem Querschnitt ein in die Länge gestreckter Complex entsteht, der in der Mitte enger, an beiden Enden sich erweitert. Diese Verschmelzung schreitet in den unteren Partieen immer weiter, so dass in seltenen Fällen schon im Beginn des unteren Drittheils fast sämmtliche zu einem Ganzen verschmolzen sind und nun eine gemeinsame, die ganze Breite bis zum Cambium einnehmende Innenrinde und scheinbar 2 geschlossene, circulär verlaufende Cambiumringe sich präsentiren, welche ein Parenchym tangential gestreckter Zellen zwischen sich einschliessen und sowohl an der

nach aussen gegen die Innenrinde als auch an der gegen das Mark gerichteten Seite mit Gefässbündeln besetzt sind. In den untersten Partieen endlich rücken die einzelnen Gefässbündel aneinander, so dass, wie bei Aconitum Napellus, ein geschlossener Holzring mit undeutlich sich abhebendem Mark vorhanden ist. Die Nebenwurzeln haben eine breitere Mittelrinde, die bei dünnen Wurzeln oft die Innenrinde an Breite übertrifft und aus abgerundet polygonalen, bei dickeren aus tangential gestreckten Zellen besteht. Steinzellen fehlen gänzlich. Eine deutliche Kernscheide trennt sie von der Innenrinde. Der Bau der übrigen Theile ist derselbe, wie der jedes einzelnen Complexes der Knollen. Der Inhalt sämmtlicher parenchymatischer Zellen, mit Ausnahme der inhaltsleeren Mittelrinden-Zellen des Knollens, besteht in geformtem und componirtem Amylum, welches in seinem Aussehen mit der so häufigen dreistrahligen Spalte noch mehr als das von Aconitum Napellus grosse Aehnlichkeit mit der Stärke von Colchicum zeigt. Die Zahl der Theilkörner beträgt 3—7 und am häufigsten herrscht die Zahl 2 und 3 vor. Im Vergleich mit dem anderer Aconitum-Arten erscheinen die Körner kleiner als von Aconitum ferox und nur unbedeutend grösser als von Aconitum Napellus. Die Stärkekörner der Nebenwurzeln sind etwas kleiner als die des Knollens, sonst gleich gestaltet.

Hierdurch wird man diese Knollen eben so leicht wie sicher von den Knollen anderer Aconitum-Arten unterscheiden können, namentlich von den officinellen von Aconitum Napellus, wofür sie vielleicht einmal vorkommen könnten, weshalb ich die Beschreibung so ausführlich aufgenommen habe.

Sarraciniaceae. Sarraciniaceen.

Sarracinia purpurea. Sämmtliche Angaben über diese interessante Pflanze, welche erst vor wenig Jahren (Jahresb. f. 1863 S. 41) eine wichtige Bedeutung als Heilmittel für alle Arten von Blattern bei Kindern zu erreichen schien, sind von Haaxmann (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmac. in Nederland 1871 S. 263) gesammelt und chronologisch vorgetragen worden, aber nach dem, was ich in den vorhergehenden Jahresberichten darüber mitgetheilt habe, finde ich nichts Neues darin, aber er hat in der genannten Zeitschrift S. 290 auch das Resultat daran geknüpft, zu welchem holländische Aerzte und insbesondere Dr. Rienderhoff, Director des Krankenhauses Coolsingel in Rotterdam, bei vielfacher Anwendung des Mittels gekommen sind, und welche darin einfach bestehen, dass sich die amerikanischen Aerzte nicht mehr darüber zu befehden brauchen, wer zuerst die oben genannten Heilwirkungen bemerkt habe, die es nicht besitzt, und scheint daher die Pflanze nur kurze Zeit unter den Arzneigewächsen figuriren und der Geschichte anheimfallen zu sollen.

Papaveraceae. Papaveraceen.

Papaver somniferum. Ueber den Erfolg einer Gewinnung von *Opium* in deutschen Landen sind wiederum die beiden folgenden Mittheilungen gemacht worden:

Vulpius (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 562) hat den von ihm selbst in einem nicht unerheblichen Maassstabe unternommenen Versuch einer deutschen Opium-Industrie genauer beschrieben, wiewohl derselbe in lukrativer Beziehung nicht den günstigen Erfolg herausstellte, den man nach den Angaben von Desaga, Jobst etc. hätte erwarten sollen, jedoch wohl nur wegen lokaler Verhältnisse, und theile ich daher das Folgende darüber mit.

Er bezog dazu den sogenannten blauen Mohnsamen aus Norddeutschland, machte davon eine Aussaat auf eignem Grund und Boden, und vertheilte die übrige Portion unter mehrere Gartenbesitzer und Landwirthe, um so Resultate unter nicht ganz gleichen Verhältnissen zu gewinnen, wegen Mistrauen, Nachlässigkeit etc. kamen aber nur 2 Versuche zur wirklichen Durchführung. Die Aussaat geschah zur Vermeidung schädlicher Nachfröste in den letzten Tagen des Aprils und sie gleichwie die weitere Bewirthschaftung nach Desaga's Angaben. Die Pflanzen erreichten durchschnittlich eine Höhe von 1 Meter und entwickelten im Durchschnitt je eine 10 Kapseln. Den Scarificator von Desaga (Jahresb. für 1868 S. 114) zum Anritzen fand Vulpius ganz unpractisch, und bediente er sich daher hierzu eines Federmessers, dessen Klinge mittelst Kork so maskirt war, dass nur die Spitze desselben 1—2 Millimeter lang hervorragte. Jede Kapsel erhielt in den frühen Morgenstunden 2 horizontale Kreisschnitte, einen in ihrem oberen $1/3$ und den anderen in der Mitte, und erst nach 48 Stunden wurde ein dritter Einschnitt in ihrem unteren $1/3$ gemacht. Allemal einige Minuten nach dem Einschneiden wurde der ausgeflossene Milchsaft abgenommen (was am leichtesten mit einem scharfen Pfalzbein auszuführen war), in eine flache Schale gebracht und zum Austrocknen der Sonne ausgesetzt. Schon am Abend desselben Tages hatte der Saft bereits Honigconsistenz und am dritten Tage war er schon so weit ausgetrocknet, dass er unter denselben Umständen nichts mehr an Gewicht verlor. — War ein völliges Durchschneiden der Kapselwand vermieden worden, so konnte Vulpius in keiner Weise einen Einfluss auf den Ertrag an Mohnsamen beobachten.

Von den Kapseln der Mohnpflanzen auf einem Areal von 40,000 Quadratfuss (badischem Morgen) gewann Vulpius nur 3 Pfund Opium, er glaubt jedoch sicher annehmen zu können, dass durch eine bessere Bodenmischung und reichlichere Düngung (nach vorliegenden Erfahrungen „alt gedüngter" Boden besser, wie „frisch gedüngter") die Ausbeute erheblich grösser ausfallen werde, aber abgesehen auch davon wirft er in Rücksicht auf die beträchtlichen Unkosten etc. die Frage auf: ob die Gewinnung von Opium über-

haupt für Süddeutschland empfehlenswerth sey? Seiner Ansicht nach ist sie dieses nur unter 2 Voraussetzungen, wovon eine wenigstens in den orientalischen Ländern vorliegt, in welchen Opium erzielt wird: entweder muss in einer Gegend, worin man Opium gewinnen will, der Kaufwerth des Bodens und Arbeitslohn so niedrig seyn, wie im Orient, oder es muss eine dichte Bevölkerung wegen ihrer beschränkten Situation zu einem intensiven Anbau des Bodens genöthigt seyn, wie z. B. in den Theilen von Frankreich, welche Opium produciren und in den Handel bringen. Wo aber, wie in Süddeutschland, Güterpreise und Arbeitslohn ziemlich hoch stehen und daneben das auf den Kopf der Bevölkerung entfallende Areal gross genug ist, um eine extensive, also nothwendig mehr oberflächliche Bewirthschaftung nicht nur zu gestatten, sondern bis zur Vermehrung der vorhandenen Arbeitskräfte durch Bevölkerungszuwachs oder allgemeine Einführung landwirthschaftlicher Maschinen beinahe zu erheischen, da wird vorerst der Wunsch, die Gewinnung des Opiums einzuführen, unerfüllt bleiben müssen, während dieselbe in einigen österreichischen Kronländern wohl eine neue nicht zu unterschätzende Quelle des Volkswohlstandes werden könnte.

Aber damit will Vulpius alle seine Collegen nicht abrathen, die Gewinnung des Opiums einmal zu unternehmen, sey es auch nur, um sich durch eigne Anschauung zu überzeugen, dass das selbst durch blosses Austrocknen des Milchsafts gewonnene Opium doch etwas ganz anderes ist, wie die aus dem Orient in den Handel kommende und stets mehr oder weniger mit anderen Substanzen verarbeitete Drogue. Das von Vulpius in der den wahren Begriff von Opium entsprechenden Weise erzielte Opium hatte nämlich in seiner Farbe und Consistenz grosse Aehnlichkeit mit dem Gutta percha des Handels; es war durch und durch homogen, ziemlich elastisch und konnte in keiner Weise mit Wasser zu einem emulsionsartigen Liquidum verrieben werden, ähnlich wie das Extractum Cannabis indicae. Nur unter Beihülfe von Gummi arabicum war es in Wasser zu zertheilen. Eine Bestimmung des Gehalts an Morphin gab ein sehr günstiges Resultat, was er aber nicht mittheilt, weil Harz eine genauere Prüfung desselben übernommen hat.

Aus dem „Amtl. Vereinsblatt d. landwirthschaftl. Provincialvereins f. d. Mark Brandenburg und Niederlausitz, Febr. 1871“ werden ferner im „Archiv der Pharmacie CXCVII, 73“ einige der Resultate mitgetheilt, welche Sorauer beim Anbau von 4 Mohnsorten in der Versuchsstation Dahme (Reg.-Bez. Potsdam) zur Gewinnung von Opium und Mohnsamen im Jahre 1869 erhalten hat. Die Menge und die Beschaffenheit des gewonnenen Opiums ist nicht angegeben worden, die letztere scheint gerade nicht sehr erwünscht gewesen zu seyn, und wird nur im Allgemeinen dahin zielend bemerkt, dass der Versuch im Ganzen die mehrseitige Empfehlung des Anbaus der Mohnpflanze zur Erzielung von Opium bestätigt habe, aber auch dass die Befürchtung der Landwirthe, ein mor-

phinarmes Opium nicht absetzen zu können, durch eine Erklärung vom Apotheker Marggraf in Berlin entkräftet werde, jedes Opium zu kaufen, selbst wenn es nur 1 Proc. Morphin enthalte (gewiss aber aber wohl nur zu einem dem Gehalt an Morphin entsprechenden Preise, um daran arme Proben zur Bereitung von Morphin anzuwenden).

Anderseits will Sorauer die beachtenswerthe Erfahrung gemacht haben, dass zur Opiumgewinnung angeritzte Mohnkapseln nachher im Gewicht mehr Mohnsamen liefern, wie nicht dazu verletzte, wahrscheinlich weil durch die Verwundung ein stärkerer Saftzufluss hervorgerufen und dadurch eine kräftigere Ernährung der Placenten und der von denselben getragenen Samen eingeleitet werde.

Die Resultate der bekanntlich in neuester Zeit zuerst durch Karsten und darauf auch durch Desaga (Jahresb. für 1868 S. 110) wieder ins Leben gerufenen Versuche zu einer Opium-Industrie in deutschen Ländern von Karsten selbst, Schulze, Jobst etc. sind von Harz zusammengestellt und in der „Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 502“ abgedruckt worden. Da ich sie sämmtlich und ausserdem auch die von Desaga in den letzten 3 Jahresberichten immer mitgetheilt habe, so kann ich hier darauf hinweisen. Harz hat auch ein kleines vom Apotheker Vulpius zu Bolberg bei Heidelberg im Sommer 1870 erzieltes Opiumbrod mitgetheilt erhalten und stellt eine genauere Characteristik desselben in Aussicht.

Bestandtheile des Opiums. Hesse (Berichte d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin IV, 693) hat seine so erfolgreichen Untersuchungen des Opiums auf die Bestandtheile desselben (Jahresb. für 1870 S. 173—187) weiter fortgesetzt und darin wiederum drei neue Basen *Protopin*, *Laudanosin* und *Hydrocotarnin* entdeckt, so dass dadurch die Reihe der Opiumbasen nun auf 17 gestiegen ist.

Zu der Entdeckung dieser 3 neuen Basen führte eine genauere Untersuchung der schwarzen und ihm reichlich zu Gebote stehenden Mutterlauge, welche bei der schon vor mehr als 40 Jahren von Robertson (Journ. de Pharm. 2 Ser. XIX, 158) ermittelten Bereitungsweise des Morphins aus Opium abfällt. Das Verfahren desselben ist von Robiquet (Journ. de Pharm. 1833 Mars p. 156) einmal Gregory zugeschrieben worden, aber dieser hat, wie er bald darauf selbst (das. Mai p. 278) erklärt, dasselbe nur zur Bereitung seines Opiumpräparats (Jahresb. für 1851 S. 125) angewandt, wodurch es erst in weiteren Kreisen bekannt und sogleich von Robiquet, Pelletier, Couerbe und Dublanc verbessert und weiter verfolgt wurde, wobei es gerade diesen Chemikern bald Gelegenheit gab, der Reihe nach Codein, Narcein, Thebain, Pseudomorphin und Meconin als Bestandtheile im Opium zu entdecken. Seitdem wird das Verfahren die Methode von Robertson-Gregory genannt, und lasse ich hier diese kurzen historischen Notizen darüber vorangehen, weil es in pharmaceutischen Kreisen kaum

mehr gewürdigt wird, während es in Fabriken als die beste Bearbeitungsweise des Opiums gilt, wenn man neben dem Morphin zugleich auch die übrigen eigenthümlichen Bestandtheile des Opiums gewinnen will, und weil sich auch jetzt wieder die Entdeckung der genannten 3 neuen Basen von Hesse daran knüpft.

Das verbesserte Verfahren beginnt nämlich damit, dass man das zerkleinerte Opium 3 bis 4 Mal nach einander das erste Mal mit 2 und die folgenden Male mit nur 1 Theil Wasser bei höchstens +38° macerirend behandelt, den Rückstand jedes Mal auf einem Filtrum abtropfen lässt und dann auspresst. Die vereinigten Filtrate werden dann zur Sättigung etwaiger freier Säure mit etwas grob gepulvertem Marmor versetzt, so oft wiederholt bis zur Extractdicke verdunstet und in 12 Theilen kaltem Wasser wieder aufgelöst, bis sich dabei kein Narkotin mehr ausscheidet, was jedesmal abfiltrirt wird, und das Extract sich klar in dem Wasser löst. Nun versetzt man die letzte klare Lösung für allemal 8 Theile angewandtes Opium mit 1 Theil Chlorcalcium, digerirt gelinde, filtrirt das ausgeschiedene Gemisch der Kalksalze von Meconsäure, Phosphorsäure etc. ab und verdunstet zum Krystallisiren. Mit grosser Leichtigkeit schiessen daraus die salzsauren Salze von Morphin, Codein und Pseudomorphin mehr oder weniger gemengt oder verbunden an, und wenn davon nach weiterem Verdunsten nichts mehr anschiesst, so hat man die schwarze Mutterlauge vor sich, in welcher schon Pelletier mehrere Körper entdeckte und mit welcher nun Hesse hauptsächlich in der Absicht operirte, um zu erfahren, ob daraus die von ihm im vorigen Jahre entdeckten Basen Laudanin, Codamin, Lanthopin und Meconidin, so wie auch das Cryptopin von H. & T. Smith ebenfalls und vielleicht noch leichter gewonnen werden könnten, was theilweise gelang und theilweise auch nicht, und wobei er gerade die 3 neuen Basen entdeckte.

Die schwarze Mutterlauge wurde mit gleich vielem Wasser verdünnt, durch Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag (welcher bekanntlich meist noch Morphin ist) abfiltrirt, das klare Filtrat wiederholt mit Aether schüttelnd ausgezogen, die vereinigten Aetherauszüge, gerade so, wie nach seiner vorigen Abhandlung im Jahresberichte für 1870 S. 173 berichtet wurde, mit Essigsäure sauer gemacht, der Aether abdestillirt, das rückständige Liquidum in überschüssig bleibende Natronlauge unter Umrühren einfliessen gelassen, um in derselben unlösliche Basen auszufällen und darin auflösliche durch den Ueberschuss in Lösung zu erhalten, filtrirt, und sowohl mit dem *Filtrat* (a) als auch mit dem *Niederschlage* (b) in der dort erörterten Weise weiter operirt.

a. Aus dem *Filtrat* wurde zuerst nur eine geringe Menge von *Lanthopin*, aber weder Codein noch *Meconidin* erhalten; das erstere nicht, weil es schon als salzsaures Salz mit auskrystallisirt worden war, und das letztere nicht, weil es sich durch das Aetznatron zersetzt hatte, was auch mit dem *Codamin* vorgegangen war, wiewohl davon doch noch eine kleine Menge erhalten wurde.

Aber dafür war das *Laudanin* daraus leicht zu gewinnen, indem sich dasselbe durch Ammoniak daraus niederschlug in Gestalt einer harzigen Masse, welche nach dem Auflösen in möglichst wenig siedendem Alkohol beim Erkalten weisse Krystalle gab, woraus das Laudanin mittelst Jodwasserstoffsäure, mit der es eine schwerlösliche Verbindung bildet, leicht abgeschieden werden kann, und einige von Hesse berichtigte Eigenschaften werde ich nachher angeben. Im Uebrigen finden hier die früheren Angaben ihre Bestätigung. Auch vermochte Hesse das Codamin jetzt mit Jodwasserstoff und Jodsilber reiner darzustellen und dann einige Verhältnisse desselben zu berichtigen, welche nachher vorkommen werden.

(b) Der *Niederschlag* wurde in Essigsäure gelöst, der Lösung etwas Alkohol zugefügt und genau neutralisirt, wobei sich ein Gemisch von *Papaverin* und *Narcotin* niederschlug, welche mittelst Oxalsäure leicht getrennt werden konnten. Die von Hesse für diese beiden Basen angegebenen Verhältnisse werde ich nachher folgen lassen. Aus der von diesen beiden Basen abfiltrirten neutralen Flüssigkeit schied pulverisirte Weinsäure saures weinsaures *Thebain* ab, welches in Salzsäure sehr leicht löslich ist, so dass, wenn man concentrirte Salzsäure anstatt der Weinsäure zusetzen wollte, das Thebain nicht abgeschieden werden würde, sondern statt dessen eine reichliche Menge von salzsaurem *Cryptopin* in Krystallen, und indem er dann die braune Flüssigkeit auf verschiedene Weise weiter behandelte, bekam er die 3 neuen Basen, worüber das Verfahren an einem anderen Orte specieller erörtert werden soll, um nun noch das Folgende über die hier erhaltenen neuen und schon bekannten Basen zu berichten. — Das

Hydrocotarnin ist nach der Formel $C^{24}H^{30}NO^{6}$ und in krystallisirter Form nach der Formel $C^{24}H^{30}NO^{6}+HO$ zusammengesetzt. Es krystallisirt in grossen farblosen Prismen, welche bei +50° schmelzen, dann das Krystallwasser abgeben und bei +100° theils verflüchtigt und theils zerstört werden; beim raschen und stärkeren Erhitzen erinnert der Geruch der sich dann entwickelnden Dämpfe an Carbolsäure. Es löst sich leicht in Aether und in Alkohol, und verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure eben so wie Narkotin. Es reagirt alkalisch und neutralisirt verdünnte Säuren; die Salze sind leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Das salzsaure Hydrocotarnin ist $=C^{24}H^{30}NO^{6}+HCl+3HO$. — Das

Landanosin $=C^{42}H^{54}NO^{8}$ löst sich schwer in kaltem, aber leicht in heissem Benzin, sehr leicht in Alkohol und in Aether; aus dem Alkohol schiesst es in farblosen Prismen und aus dem Aether in weissen blumenkohlähnlichen Massen an: Die Prismen schmelzen bei +89°. Es reagirt alkalisch, neutralisirt Säuren und bildet besonders mit Jodwasserstoffsäure ein schwerlösliches Salz. — Das

Protopin $=C^{40}H^{38}NO^{10}$ wird aus dem rohen Cryptopin abgeschieden erhalten und ist diesem Cryptopin auch sehr ähnlich, bildet aber mit Salzsäure solide und denen des salzsauren Papaverins ähnliche Prismen. Es schmilzt bei +202°, löst sich schwer in

Alkohol und fast gar nicht in Aether. Die Salze desselben gelatiniren nicht. — Für

Cryptopin findet Hesse den Namen *Deuteropin* besser gewählt. Es ist nach der Formel $C^{12}H^{46}NO^{10}$ zusammengesetzt, welche mithin von der von T. & H. Smith (Jahresb. für 1968 S. 100) $=C^{46}H^{50}NO^{10}$ um $C^{4}H^{4}$ abweicht. Es löst sich nicht in Chloroform und schwer in Aether, aber nicht in Alkohol; reagirt stark alkalisch, neutralisirt Säuren und bildet damit Salze, welche fast sämmtlich gelatiniren, aber nachher doch in Krystalle übergehen. Mit Salzsäure bildet es zwei Salze, zusammengesetzt nach den Formeln $C^{42}H^{46}NO^{10}+HCl+12HO$ und $C^{42}H^{46}NO^{10}+10HO$, aber kein Salz mit 2HCl, wie T. & H. Smith, gefunden haben wollen, denn wird die kalte Lösung des neutralen Salzes mit concentrirter Salzsäure versetzt, so scheidet sich dasselbe in gelatinösen Massen ab, welche in gelinder Wärme bald in zarte Prismen übergehen, denen etwas freie Salzsäure so hartnäckig anhaftet, dass sie nur langsam an trockner Luft davon abdunstet. — Das

Laudanin fand Hesse dieses Mal richtiger nach der Formel $C^{40}H^{50}NO^{8}$ zusammengesetzt, welche mithin 2 Atome Sauerstoff mehr ausweist wie die frühere, nun zu streichende. Eben so schmilzt es nicht bei +165°, wie früher angegeben worden, sondern bei 166°. — Das

Codamin ist zufolge einer neuen Analyse nach der Formel $C^{40}H^{46}NO^{8}$ zusammengesetzt, und das frühere Resultat $=C^{38}H^{46}NO^{6}$ war mit einem nicht ganz reinen Präparat erhalten worden. Es schmilzt bei +121° und nicht, wie früher von dem nicht ganz reinen Präparate angegeben wurde, bei +121°. — Für das

Narkotin erhielt Hesse die Formel $C^{44}H^{46}NO^{14}$, welche auch Matthiessen etc. dafür berechnet haben, und ein Narkotin von einer anderen Zusammensetzung ist Hesse noch nicht vorgekommen. Das Platindoppelsalz fand Hesse $=(C^{44}H^{46}NO^{14}+HCl)^{2}+PtCl^{2}+4HO$. Das Narkotin schmilzt nach Hesse bei +176° und nicht bei +170°. — Das

Papaverin $=C^{42}H^{42}NO^{8}$ löst sich, wenn es absolut rein ist und wenn man davon kleine Mengen anwendet, in reiner concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung auf, gewöhnlich aber beobachtet man, dass der erste hineingeworfene Krystall in Folge der nothwendigen Selbsterhitzung mit der Säure eine schwach blaue Färbung hervorruft, dass aber, wenn diese erste Einwirkung vorüber ist, der Rest der Krystalle farblos aufgelöst wird, und darin liegt der Grund, dass eine grössere Menge von Krystallen, wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure auf einmal in Berührung bringt, sich ohne Ausnahme blau färben, dass aber nachher die völlige Lösung derselben nicht so intensiv blau erscheint, wie sie es nach der angewendeten Menge von Krystallen seyn musste, wenn alle Krystalle nach der ersten superficiellen Einwirkung völlig in das blaue Product verwandelt würden. Die Lösung des Papaverins in concentrirter Schwefelsäure scheidet auf Zusatz von Wasser schwefelsaures Papaverin ab und zwar in Gestalt einer

harzigen Masse, welche in kurzer Zeit erstarrt, und hat diese Reaction eine wichtige Bedeutung für das Papaverin, weil keine andere Opiumbase unter denselben Umständen eine solche harzige Ausscheidung gibt; eine Lösung von Pseudomorphin in concentrirter Schwefelsäure scheidet beim Verdünnen auch wohl schwefelsaures Pseudomorphin ab, aber in Gestalt eines krystallinischen Pulvers, jedoch nicht harzig. Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Papaverin sehr leicht in *Nitropapaverin* = $C^{42}H^{40}(NO^4)O^8+2HO$, welches zu äusserst dünnen, farblosen und bei +163° schmelzenden Prismen anschiesst, die sich im Lichte rasch gelb färben, besonders so lange sie noch feucht sind. Mit Säuren bildet das Nitropapaverin sehr hübsch krystallisirende Salze, namentlich mit der Oxalsäure = $C^{42}H^{40}(NO^4)O^8+2\dot{H}\ddot{C}+4HO$.

Beim Behandeln des Papaverins mit Chlorzink hat Mayer (Berichte der deutsch. chem. Ges. zu Berlin IV, 128) angeblich durch Wasser-Entziehung eine neue Base als Derivat erhalten, welche nach der Formel $C^{80}H^{84}N^2O^{14}$ zusammengesetzt seyn soll. Aber Hesse hat gefunden, dass das Product nur reines Papaverin ist, dass also Mayer's Papaverin vielleicht nicht rein war und durch das Chlorzink nur von fremden Beimischungen befreit wurde.

Reactionen der Opiumbasen. Bei den im Vorstehenden referirten Untersuchungen hat ferner Hesse in einer eisenhaltigen concentrirten Schwefelsäure ein sehr werthvolles Reagens zur Erkennung und Unterscheidung der Opiumbasen aufgefunden. Dasselbe wird erhalten entweder durch Erhitzen von Eisenoxydhydrat mit concentrirter Schwefelsäure, welche dann Spuren davon auflöst, oder durch Versetzen der concentrirten Schwefelsäure mit einer Spur von Eisenchlorid. Die folgende Uebersicht weist die Färbungen aus, welche 6 verschiedene Opiumbasen beim Auflösen derselben in *reiner* concentrirter und in der *eisenoxydhaltigen* Schwefelsäure bei +20° und bei +150° hervorrufen:

Codein löst sich in *reiner* concentrirter Schwefelsäure bei +20° *ohne Färbung* und bei +150° mit *schmutzig grüner* Farbe auf, dagegen in der *eisenoxydhaltigen* Schwefelsäure bei +20° mit *blauer* und bei +150° mit schmutzig grüner Farbe auf.

Codamin löst sich in *reiner* Schwefelsäure bei bei +20° *ohne Färbung* und bei +150° mit *schmutzig rother* bis *violetter* Farbe, dagegen in der *eisenoxydhaltigen* Schwefelsäure bei +120° mit intensiv *grünlich blauer* und bei +150° mit dunkel violetter Farbe.

Laudanin löst sich in *reiner* Schwefelsäure bei +20° mit sehr schwacher *Rosafärbung* und bei +150° mit schmutzig rothvioletter Farbe, dagegen in der *eisenoxydhaltigen* Schwefelsäure bei +20° mit einer der Lösung von salpetersaurem Kobalt ähnlichen *braunrothen* und bei +150° mit einer anfangs *grünen* und dann dunkel *violetten* Farbe auf.

Laudanosin verhält sich dem Laudanin in allen 4 Fällen gleich, nur ist die Rosafärbung bei *reiner* Schwefelsäure etwas stärker.

Cryptopin löst sich in *reiner* Schwefelsäure bei +20° mit anfangs *gelber*, dann *violett* und endlich *dunkelviolett* werdender Färbung, und bei +150° mit schmutzig *grüner* Farbe, dagegen in der *eisenoxydhaltigen* Schwefelsäure bei +20° mit dunkelvioletter und bei +150° mit *schmutzig* grüner Farbe auf.

Protopin löst sich in *reiner* Schwefelsäure bei +20° mit anfangs *gelber*, dann *rother* und endlich *bläulichrother* und bei +150° mit schmutzig braungrüner Färbung, dagegen in der *eisenoxydhaltigen* Schwefelsäure bei +20° mit schmutzig braun*grüner* Farbe auf.

Schliesslich bemerkt Hesse, dass er seine Untersuchungen über die Opiumbasen noch weiter fortsetze und der Mittheilung weiterer Resultate auch die physiologischen Wirkungen der neuen Opiumbasen anschliessen werde.

Hesse allein hat nun bereits 7 Opiumbasen entdeckt, und ist er durch seine Studien ohne Zweifel der grösste Kenner der eigenthümlichen Bestandtheile im Opium geworden, sowohl in Rücksicht auf Isolirung derselben aus demselben, als auch auf deren physikalische und chemische Characteristik. Wir wollen ihn daher freundlichst bitten, einmal eine practische Analysirmethode zu entwerfen und mitzutheilen, nach welcher man alle nun bekannten eigenthümlichen Bestandtheile des Opiums der Reihe nach isoliren kann. Der Pharmacie würde er damit einen grossen Dienst erweisen und sich des schönsten Danks derselben versichert halten können. Vielleicht gefällt es ihm daneben, als nicht weniger verdienstvoll, auch einmal, sämmtliche eigenthümliche Bestandtheile des Opiums physikalisch und chemisch in so weit zeitgemäss zu characterisiren, wie es für die Pharmacie erforderlich wird, indem darüber so viele unsichere und unrichtige Angaben vorzuliegen scheinen, dass sie wohl nur von einem Meister, wie Hesse, sicher rectificirt werden können. Eine beide Aufgaben realisirende Monographie des Opiums würde sicher auch jedem Chemiker eine höchst erfreuliche Erscheinung seyn.

Bestimmung des Morphins im Opium. Rother (Chicago Pharmacist IV, 145—152) hat die hierzu von Merck, Mohr, Thibaumery, Guillermond, Fordos und Staples empfohlenen Methoden besprochen und denselben eine neue auf die Angaben von Merck, Duflos und Fordos gestützte Bestimmungsweise ermittelt und vorgelegt, welche wegen ihrer Einfachheit, Schnelligkeit und Genauigkeit die meisten übertreffen soll:

Man übergiesst 200 Gran Opiumpulver oder in kleine Stücke zerschnittenes weiches Opium in einer Porcellanschale mit 2 Unzen Wasser und lässt es damit 6 bis 8 Stunden lang kalt maceriren und erweichen, während man es öfter mit einer Pistill darin gleichmässig verreibt. Dann vermischt man die Masse mit noch 2 Unzen kaltem Wasser, bringt sie auf ein durchfeuchtetes Filtrum und wäscht nach dem Abtropfen des Auszugs den Rückstand mit Wasser, womit anfangs die Schale und der Pistill aus- und abgespült worden ist, indem man nach jedesmaligem Aufgiessen den Rück-

stand mittelst eines Glasstabes in dem Wasser aufrührt, bis der gesammte Auszug etwa 12 Unzen beträgt, worauf man ihn zu 2 bis 3 Unzen nachgiessend in einer kleinen Porcellanschale bis auf $1^1/_2$ Unze verdunstet, nach dem Erkalten ohne Filtration mit der Lösung von 40 bis 60 Gran doppelt kohlensaurem Natron (disodic carbonate) in 2 Drachmen Wasser vermischt und 6 bis 12 Stunden lang ruhig stellt. Während dem hat man 2 gleich schwere Filtra genau gewogen, wovon das eine für das nachherige Wägen als Tara bei Seite gelegt und in dem anderen auf einem Trichter das ausgeschiedene Morphin etc. gesammelt wird, indem man dasselbe anfangs mit der zuerst durchgehenden Mutterlauge und darauf mit Wasser die Schale nachspülend vollständig darauf bringt. Nach dem Abtropfen wird der Niederschlag zuerst mit mehr Wasser und darauf mit einer Mischung von je 6 Theilen starken Alkohol, Wasser und Aether unter öfterem Aufrühren des Niederschlags darin mittelst eines Glasstabes gewaschen, bis derselbe unten im Filtrum körnig zusammengesunken und die ablaufende Flüssigkeit völlig farblos geworden ist, wozu etwa 18 Drachmen jener Mischung erfordert werden. Wird das Filtrum mit Inhalt nun auf einem Wasserbade gehörig ausgetrocknet, dann auf die Weise gewogen, dass man das vorhin erwähnte zweite Filtrum mit auf die andere Seite der Wage als Gegengewicht für das Filtrum mit dem Morphin legt und das Gewicht durch 2 dividirt, so erhält man das Gewicht für das Morphin in 100 Theilen des geprüften Opiums. Das so erhaltene Morphin ist ein graulich weisses körniges Pulver, folglich noch sehr unrein, und will man es farblos und ganz frei von Narkotin haben, so muss man es zuerst noch mit 2 Unzen einer Mischung von starkem Alkohol und Wasser waschen und darauf wiederholt mit Aether digerirend behandeln (vgl. weiter unten den Artikel „Tincturae Opii").

Ref. theilt dieses Verfahren nur der Vollständigkeit wegen mit, aber nicht in der Ueberzeugung, dass unsere Praxis dadurch etwas Besseres und Sichereres gewonnen hätte. Denn hierbei erscheint es z. B. sehr fraglich, ob kaltes Wasser alles Morphin aus dem Opium auszuziehen vermag, ob ferner das doppelt kohlensaure Natron aus dem Auszuge ohne Erhitzen alles Morphin niederschlagen kann etc. etc.

Dagegen bringt Rother in der Einleitung zu diesem Verfahren einen wichtigen Umstand zur Sprache, der meines Wissens bei solchen Prüfungen bisher noch nicht berücksichtigt worden ist, ohne Zweifel aber alle Beachtung verdient, und welcher darin besteht, dass man dem Opium wohl Glycerin incorporire, um es gegen Gewichtsverlust durch Austrocknen beim Aufbewahren zu schützen, und dass man dann aus einem Auszuge von demselben weder durch Ammoniak noch durch kohlensaures Natron alles Morphin ausfällen könne, weil dasselbe von dem Glycerin in einer dem Gehalt an demselben entsprechenden Menge aufgelöst zurückgehalten werde. Nach dem Jahresb. für 1863 S. 155 lösen jedoch 100 Theile Glycerin nur 0,45 Theile Morphin auf.

Aber in der Angabe, dass Alkohol aus dem Opium viel mehr färbende und weit hartnäckiger dem Morphin anhängende fremde Körper ausziehe, wie Wasser, kann Ref. dem Herrn Rother nur beipflichten, welchem Uebelstand jedoch alle besseren Methoden dadurch rectificiren, dass sie Wasser mit einem Zusatz von Säure, am besten wohl Essigsäure, zum Ausziehen vorschreiben.

Bei vieljährigen und zahlreichen Opium-Prüfungen ist ferner Schlosser (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 10) zu der Ueberzeugung gekommen, dass das schon 1840 von Mohr dazu ermittelte und dann von Herzog, Hager und Jacobson (Jahresb. für 1843 S. 301 und für 1868 S. 114 u. 119) verbessernd abgeänderte Verfahren vor allen anderen Methoden den Vorzug verdiene, wenn man es mit einigen Veränderungen in der folgenden Weise anwende:

Zunächst wird der vorliegende Opiumkuchen in viele kleine Stücke zerrissen, um von jedem Stückchen wiederum etwas für die Prüfung zu nehmen (offenbar weil der Gehalt an verschiedenen Stellen in dem Kuchen ein verschiedener seyn kann). Dann nimmt man 100 Gran von den gemengten Stückchen, um damit den Gewichtsverlust (Wasser) zu bestimmen, den sie durch Trocknen in angemessener Wärme bis zu dem Grade erfahren, bei welchem sie sich pulverisiren lassen. Hat man Opiumpulver, so fällt natürlich diese Bestimmung von selbst weg.

Dann bringt man 200 Gran von den gemengten Opiumstückchen möglichst zerkleinert in ein *tarirtes* und etwa 8 Unzen Wasser fassendes Kölbchen, übergiesst sie darin mit 2 Unzen reinem Wasser und lässt sie damit unter öfterem Durchschütteln an einem mässig warmen Orte bis zum folgenden Morgen maceriren und erweichen, so dass sie nun beim Schütteln mit dem Wasser eine gleichförmige breiige Masse bilden, die man mit einem durch Löschen von 50 Gran gutem gebrannten Kalk und 1 Unze Wasser bereiteten gleichförmigen Kalkbrei innig vermischt und mit noch so vielem Wasser verdünnt, dass der gesammte Inhalt des Kölbchens 1850 Gran wägt. Hierauf wird das Kölbchen 1 Stunde lang unter 5 bis 6maligem kräftigem Durchschütteln in einem siedenden Wasserbade erhalten und der gesammte Inhalt dann, nachdem ihm das verdunstete Wasser genau wieder bis zu 1850 Gran ersetzt worden ist, noch heiss auf ein Filtrum gebracht und mit einer Glasplatte bedeckt abfiltriren gelassen, ohne das Kölbchen nachzuspülen und ohne den Rückstand nach dem Abtropfen nachzuwaschen. Wenn dann nichts mehr abtropft, wird die Menge des Filtrats bestimmt und sein Gewicht mit dem ihm gleichkommenden Volum Wasser äquilibrirt auf Grund einer Ermittelung von Schlosser, zufolge welcher ein solches Filtrat um 3 Proc. schwerer ist als reines Wasser. Wöge z. B. das Filtrat 1100 Gran, so müssen davon 11 Mal 3 = 33 Gran abgezogen werden, und würden demnach jene 1100 Gran dem Volum von 1067 Gran destillirtem Wasser entsprechen. Nun aber sind in dem Kölbchen 200 Gran Opium mit 1600 Gran Wasser zusammen gekommen, und enthalten da-

her jene 1067 Gran des Filtrats nur das Morphin von 133 Gran des zu prüfenden Opiums, denn

1600 : 200 = 1067 : 133

und muss daher das aus dem Filtrat abzuscheidende Morphin auch nur für diese 133 Gran Opium in Rechnung gebracht und dann weiter auf Procente berechnet werden.

Das Filtrat enthält wie bekannt eine lösliche Verbindung von Kalk mit Morphin, und um das letztere daraus abzuscheiden, erhitzt man das Filtrat mit dem Kölbchen, in welchem dasselbe zweckmässig aufgefangen worden ist, im siedenden Wasserbade, fügt 70 Gran zerkleinertes Chlorammonium unter Umschütteln hinzu, setzt nach dem Lösen desselben das Erhitzen und Schütteln noch etwas fort, verschliesst und lässt erkalten. Hierauf fügt man 40 Gran Aether hinzu, schüttelt damit kräftig durch einander, lässt etwa 1 Stunde lang ruhig stehen, filtrirt durch ein gewogenes Filtrum, wäscht das darauf bleibende Morphin mit etwa 1 Unze Wasser nach, trocknet (zuletzt bei +100°), wägt, zieht das Gewicht des Filtrums ab und berechnet auf Procente. Sollte das krystallinische Morphin in dem Kölbchen theilweise fest haften, so braucht man das Kölbchen aussen nur mit warmem Wasser zu begiessen, um es dann leicht mit einem Federbart ablösen zu können.

Früheren Angaben entgegen soll nach Schlosser dem so erhaltenen Morphin noch Narkotin anhaften und dieses dadurch ausgezogen werden, dass man nach dem Trocknen noch 3 Mal nach einander 40 Gran Chloroform deplacirend durchgehen lässt, wieder trocknet und nun erst wägt und berechnet.

Hat man ein noch weiches Opium angewandt, so muss der nach dem oben angeführten Trocknen gefundene Wassergehalt auch noch für trocknes Opium äquilibrirt werden.

Schlosser vermochte diese Bestimmungsweise innerhalb 24 Stunden ganz durchzuführen, und er bekam ein sehr reines, wenig gefärbtes, lockeres und krystallinisches Morphin.

Procter (American Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 65) hat bei seinen Versuchen über eine in die „United States Pharmacopoeia“ aufzunehmende Bestimmungsweise des Gehalts an Morphin es sehr wichtig gefunden, das getrocknete pulverisirte Opium nach Schachtrupp's Angaben (Jahresb. für 1867 S. 116) zunächst durch Erschöpfen mit Benzin von Narkotin und caoutchoucartiger Substanz zu befreien, weil diese Bestandtheile dem Ausziehen von Morphin etc. sehr hinderlich sind. In der Meinung nun, dass es sich für pharmaceutisch-medicinische Zwecke nicht um die beste analytische Methode, sondern um ein für Droguisten und Pharmaceuten practisches und den Werth des Opiums genügend feststellendes Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an Morphin handle, glaubt er die folgende Methode empfehlen zu können:

Von dem Opiumpulver werden 300 Gran mit Wasser sorgfältig zusammen gerieben, dann mit 1800 Gran Wasser verdünnt und 12 Stunden lang macerirt, nun in ein Verdrängungsgefäss gebracht,

und nach dem Abtropfen der Lösung durch den Rückstand noch soviel Wasser deplacirend durchgehen gelassen, bis dasselbe fast ganz ungefärbt abfliesst. Der gesammte Auszug wird etwa 4500 Gran betragen; man verdunstet ihn bis zu 1½ Unze Rückstand, mischt denselben mit seiner gleichen Volummenge eines Alkohols von 0,835 spec. Gewicht, filtrirt durch ein kleines Filtrum und wäscht den Filterinhalt mit etwas verdünntem Alkohol nach. Daneben hat man 150 Tropfen eines Ammoniakliquors von 0,960 spec. Gewicht mit 6 Drachmen Alkohol vermischt, wovon man dem Opiumauszuge die Hälfte und nach 6stündigem Stehen die andere Hälfte zusetzt. Nach Verlauf von 24 Stunden sammelt man das ausgeschiedene Morphin auf einem kleinen gewogenen Filtrum, wäscht nach dem Abtropfen zuerst mit verdünntem Alkohol, dann mit Wasser, trocknet bei +120° und wägt. Auf diese Weise bekam Procter 9,75 Procent eines Morphins, woraus er dann noch mit alkoholfreiem Aether 0,31 Narkotin ausziehen konnte, worauf das reine Morphin 9,44 Proc. von dem untersuchten Opium betrug.

Mit dem Auszuge aus dem mit Benzin behandelten Opium nahm Procter noch zwei andere Behandlungen vor, so namentlich nach Mohr mit Kalk, er fand sie aber nicht so practisch, auch gaben sie nur 8,75 und (nach Mohr) 9,25 Proc. Morphin.

Opium australianum. Die vor 2 oder 3 Jahren von den Colonisten der Provinz Victoria in Australien begonnene Erzielung von Opium scheint nicht allein fortgesetzt zu werden und sich weiter auszudehnen, sondern auch durch Verbesserungen in der Cultur der Mohnpflanze etc. ein immer besseres Product zu gewähren. Während nämlich Morson in dem zu allererst bei dem Dorfe Sunbury präparirten Opium nur 2 Procent Morphin und daneben 8 (!) Procent Narkotin fand, zeigte das nachher gewonnene und von Hood (Jahresb. für 1870 S. 189) untersuchte australische Opium schon einen Gehalt an Morphin bis zu 7,1 Procent, und hat jetzt Ward in London (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. Nr. 28 p. 543) vom Apotheker Francis aus Melbourne eine Probe von Opium zur Analyse mitgetheilt erhalten, welche im östlichen Theile der Colonie präparirt war, und in welcher Ward schon 9 Proc. Morphin, 4 Proc. Narkotin und 6 Proc. Meconsäure fand. In dem australischen Opium will Bosisto in Richmond (Australien) selbst 10 Proc. Morphin und dagegen nur 3 Proc. Narkotin gefunden haben

Das an Ward eingesandte Opium bot alle Verhältnisse dar, nach denen es als der reine eingetrocknete Milchsaft der Mohnkapseln angesehen werden muss. Es war hellbraun, im Ansehen einem gut zubereiteten Extract ähnlich, wurde beim Aufbewahren härter und dunkler, zeigte sich nach dem Austrocknen auf dem Bruch eben und gleichförmig, roch sehr rein und dem Smyrnaer Opium ähnlich, aber etwas schwächer, Wasser löste davon 46 Proc. auf und eine damit bereitete Opiumtinctur war so hell wie Myrrhentinctur gefärbt.

Ein so beschaffenes Opium kann gewiss nicht verfehlen überall aufgenommen zu werden.

Opium americanum. Kennedy in Pottsville (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 6) hat einem Freunde in Illinois Mohnsamen mitgetheilt, um aus den Fruchtkapseln der daraus erzogenen Pflanzen rechtzeitig Opium zuzubereiten. Der Versuch wurde ausgeführt und ein Opium erzielt, worin nach der Methode von Mohr 8,75 Procent krystallisirtes Morphin gefunden wurden. Kennedy will die Versuche fortsetzen.

Opium falsum. Die früher nicht selten geübte Einschliessung von Steinen in die Masse der Opiumkuchen scheint wieder aufzutauchen, indem Heintz (Archiv der Pharmacie CXCVII, 222) ein so verfälschtes Opium erhalten, aber nicht angegeben hat, wie viel die Steine betrugen und von welcher Art dieselben waren.

Argemone mexicana. An die über die Samen, deren medicinische Anwendbarkeit und Bestandtheile dieser *Distelmohn* genannten Papaveracee in den Jahresberichten für 1853 S. 53 nach Hamilton und für 1868 S. 122 u. 532 nach Charbonnier gemachten Mittheilungen schliessen sich neue Ergebnisse ihrer Untersuchungen von Flückiger und Frölich (Archiv der Pharmacie CXCV, 51 u. 57).

Flückiger stellt zunächst das Wenige geschichtlich dar, was wir über diese Samen in der Literatur bereits angegeben finden, und characterisirt sie dann auf folgende Weise:

Diese Samen sind kugelig, kurz und scharf bespitzt, von schwärzlicher bis braunschwarzer Farbe. Von der Spitze des Nabels läuft die scharf gekielt hervortretende und nur wenig hellere Raphe nach dem Grunde des Samens. Ungefähr damit parallel gehen gegen 20 Leisten in gebrochenen Linien am Samen herunter und sind durch nicht sehr regelmässige kürzere Leistchen quer verbunden. Hierdurch entstehen sehr zahlreiche viereckige oder gerundete vertiefte Felder, welche dem Samen ein zierliches netzförmiges Aussehen verleihen, was schon ohne Loupe deutlich hervortritt. Der mittlere Durchmesser der Samen beträgt $1^1/_3$ Millimeter. 100 Stück wägen 0,212 Grammen. Sie schmecken milde ölig. — Der Längsschnitt dnrch die Raphe zeigt den weissen, mit dem Würzelchen nach dem Nabel gerichteten Embryo in einem hell graulichen und weichen Eiweisse. Der mikroscopische Bau des Samens bietet keine besonders auffallende Verhältnisse. Die Samenschale besteht aus fast gänzlich verdickten Zellen mit verwitternden Wänden, deren Umrisse wenigstens in reifen Samen nicht mehr genauer zu verfolgen sind. Darüber ist eine fest haftende poröse Cuticula aus polygonalen Tafelzellen ausgebreitet. Unter der Schale liegt eine Schicht nahezu cubischer oder etwas gewölbter Zellen; das Eiweiss selbst ist aus kugeligen oder polyedrischen Zellen aufgebaut. Der Embryo zeigt ein engeres zarte-

res Gewebe aus weniger gerundeten Zellen. Die Gewebe des Eiweisses und des Embryos enthalten hauptsächlich Oeltropfen und kleine, 3 bis 7 Mikromillimeter messende annähernd kugelige Körnchen, welche durch Jod gelb gefärbt werden und auch im polarisirten Lichte durchaus nicht die Verhältnisse des Stärkemehls darbieten. In vielen Samen tritt bekanntlich diese Substanz anfänglich auf, verschwindet aber bei der Reife, z. B. im Leinsamen, Senf und Quittensamen. Bei der Argemone ist aber auch dieses nicht der Fall. Mit demselben negativen Resultat hat auch Hanbury noch ganz unreife Samen darauf untersucht. Flückiger hält daher jene Körnchen für Proteinstoffe, und legt auf die Abwesenheit von Stärke in diesen Samen um so mehr Werth, als Charbonnier 17,72 Proc. davon in denselben gefunden zu haben angibt.

Die Samen der Argemone enthalten viel fettes Oel (nicht „ätherisches" Oel, wie im Jahresberichte für 1853 S. 53 unrichtig steht), und durch Pressen hat Lépine 18, Morson 21 und Charbonnier durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff 36,2 Proc. desselben daraus erhalten. Flückiger kam nicht in Besitz so vieler Samen, um selbst daraus das Oel zu gewinnen und zu bestimmen, aber er acquirirte durch Hanbury eine ansehnliche Menge des von Morson gewonnenen Oels (wonach es scheint, dass man in England dem Oel als Arzneimittel einige Aufmerksamkeit zu schenken angefangen hat).

Dieses Oel war dünnflüssig, selbst bei —6° noch klar, rein hell gelblich, schmeckte milde und kaum ein wenig kratzend, hatte 0,919 spec. Gewicht bei +16°,5. Das Oel trocknet nur sehr langsam (während Charbonnier dasselbe sehr rasch trocknend fand) und wird durch Untersalpetersäure nicht verdickt, wohl aber, so wie auch durch eine Mischung von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure schön bräunlichroth gefärbt. Schüttelt man 10 Tropfen des Oels mit 10 Tropfen Schwefelkohlenstoff und 10 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so färbt es sich wenig characteristisch braun. Flückiger fand es nicht, wie Charbonnier, in der 6fachen Volummenge Alkohol von 90 Proc. auflöslich.

Flückiger übersandte 3½ Pfund von diesem Oel an Prof. Geuther zu einer chemischen Untersuchung, welche dann Frölich damit vornahm, aber nur darauf beschränkte, dass er die *flüchtigen* Säuren der Fette darin zu isoliren und zu bestimmen strebte. Demzufolge wurde die ganze Oelmenge mit Natronlauge verseift, die Unterlauge von der dann ausgeschiedenen Seife gesammelt, diese mit Wasser gekocht, die Seife durch Kochsalz wieder ausgeschieden, die wässrige Flüssigkeit der Unterlauge zugefügt und mit dieser nach starker Ansäuerung mit Schwefelsäure unter öfterem Zusatz von Wasser der Destillation unterworfen, bis 10 Liter abdestillirt waren. Die rückständige *Flüssigkeit* war dann eine fast farblose Lösung von saurem schwefelsauren Natron, auf welcher ein wenig braunes Harz schwamm. Das *Destillat* dagegen reagirte nur so schwach sauer, dass es durch nur wenig Natron

schon eine alkalische Reaction annahm; es roch eigenthümlich aromatisch, und wurde es nach dem Sättigen mit Natron anhaltend destillirt, so zeigten sich in dem Destillat nur einige wenige Tröpfchen von dem Oel, welches den Geruch bedingte.

Die bei dieser Destillation zurückgebliebene Flüssigkeit, welche die gesuchten flüchtigen Fettsäuren enthalten musste, wurde durch Verdunsten stark concentrirt, nach dem Erkalten mit Schwefelsäure übersättigt und nun mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, worauf die gesammelten und vermischten Aetherauszüge beim Verdunsten etwa 1 Gramm einer Flüssigkeit zurückliessen, welche sich durch ihren von +140 bis 240° steigenden Siedepunkt als ein Gemisch von mehreren Körpern herausstellte, Die Hauptmenge ging davon zwischen +160 und 190° über, und gab dieselbe bei einer Analyse ein Resultat, nach welchem Frölich sie für ein Gemisch von *Buttersäure* $= \dot{H} + C^8H^{14}O^3$ und *Valeriansäure* $= \dot{H} + C^{10}H^{18}O^3$ erklären zu können glaubt, nämlich:

	Gefunden	Buttersäure	Valeriansäure
C	55,8	54,5	58,8
H	9,4	9,1	9,8
O	34,8	36,4	31,4

Der bei der Abdestillation dieses Gemisches zurückbleibende Theil schien *Benzoesäure* zu enthalten, und in der mit Aether ausgeschüttelten wässrigen Flüssigkeit hat Frölich deutlich *Essigsäure* nachgewiesen.

Hieran schliesst Burgemeister (Archiv der Pharm. CXCVII, 24) die genauere Untersuchung der starren und nicht flüchtigen Fette in diesem Oel, wozu er die Natronseife von Frölich mitgetheilt bekam, wovon Derselbe die flüchtigen Fettsäuren abgeschieden hatte. Diese Untersuchung hat nun ergeben, dass das Lipyloxyd in dem Argemoneöl ausser mit dem von Frölich nachgewiesenen flüchtigen Säuren noch verbunden ist mit *Palmitinsäure* $= C^{32}H^{62}O^3$, *Myristinsäure* $= C^{28}H^{54}O^3$ und mit *Leinölsäure* $= C^{32}H^{54}O^3$.

Cucurbitaceae. Cucurbitaceen.

Bryonia dioica. Im vorigen Jahresberichte S. 196 ist nach L. de Koninck & P. Marquart über ein

Bryonicin referirt worden, welches in der Wurzel dieser Cucurbitacee vorkommen sollte. Aus einer Berichtigung jener beiden Chemiker (Berichte der deutsch. chem. Ges. zu Berlin IV, 921) erfahren wir nun, dass hier eine arge Verwechselung vorliegt, dass nämlich das betreffende Bryonicin nichts anderes als *Nitronaphtalin* gewesen ist, welches mit genannter Pflanze gar keine Gemeinschaft hat und welches ihnen von dem damals in der Fabrik von C. Marquart thätigen Chemiker mit der festen Versicherung übergeben worden sey, dass es aus der Bryonia gewonnen worden wäre. De Koninck & P. Marquart haben sich überzeugt, dass das übergebene Präparat in der That Nitronaphtalin ist, dass dasselbe

aber nicht in der Bryonia vorkommt, und reclamiren sie damit ihre früheren Angaben, nachdem A. H. Naquet auf die Uebereinstimmung des vermeintlichen Bryonicins mit dem Nitronaphtalin aufmerksam gemacht hatte.

Myrtaceae. Myrtaceen.

Caryophyllus aromaticus. Im Jahresberichte für 1866 S. 262 ist eine Beobachtung von Hasselden mitgetheilt worden, der zufolge die *Nelken* einen Körper enthalten, welcher mit Salpetersäure und Eisenchlorid ähnliche Reactionen gibt wie das *Morphin*, was bei dessen Ermittelung und Constatirung wohl beachtet werden müsse. Dragendorff hatte dann diese Angabe als richtig gefunden, und daher eine Methode für die gerichtlich chemische Ermittelung des Morphins erforscht und angegeben, bei welcher jener Körper dadurch ausgeschlossen wurde, weil er durch Benzin schon aus sauren Flüssigkeiten ausgezogen wird. Nun aber hat Dragendorff (Untersuchungen aus dem pharmac. Institut zu Dorpat 1. Hft S. 23) in den Früchten von

Myrtus Pimenta neben jenem einen anderen Körper erkannt, der basische Eigenschaften besitzt. Er bekam denselben dadurch, dass er die Früchte mit schwefelsäurehaltigem Wasser auszog, den Auszug angemessen concentrirte, mit Alkohol alles dadurch Fällbare abschied, das Filtrat destillirend wieder von Alkohol befreite, und die rückständige wieder filtrirte saure Flüssigkeit mit Benzin oder Chloroform oder Amyl-Alkohol ausschüttelte. Alle 3 Lösungmittel nahmen nun zunächst einen Körper daraus auf, welcher beim Verdunsten derselben zurückblieb, der sich mit concentrirter Schwefelsäure braun, dann kirschroth und hierauf wieder braun färbte, welche Färbungen auch, aber rascher verlaufend mit dem Reagens von Fröhde (S. 29 d. Ber.) eintraten, und welcher mit Salpetersäure entweder sogleich braun oder anfangs violett und darauf rasch braun wurde. Wurde aber die so behandelte saure Flüssigkeit darauf mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit nun mit Petroleumäther ausgeschüttelt, so zog dieser eine coniinartig riechende Base aus, deren salzsaures Salz, wenn der Auszug auf einem mit Salzsäure befeuchteten Uhrglase verdunsten gelassen wurde, völlig *amorph* und farblos zurückblieb. Die Lösung dieses Salzes wurde durch Phosphormolybdänsäure, Kaliumbijodat, Kaliumwismuthjodid, Kaliumquecksilberjodid und Goldchlorid gefällt, während Fröhde's Reagens keine Färbung darin bewirkte, und eine verdünnte Lösung mit Platinchlorid und Gerbsäure keinen Niederschlag gab.

Hier ist also in dem *Piment* ausser dem auf Salpetersäure etc. färbend reagirenden Körper eine organische Base erkannt, welche neben jenem Körper auch in den Nelken vorkommen dürfte, und deren weitere Erforschung ganz interessant zu werden scheint.

Eucalyptus resinifera. Bekanntlich ist der nach White aus der verwundeten Rinde dieses grossen neuholländischen Baums (Jahresb. für 1870 S. 197) so reichlich ausfliessende Saft, dass er von einem Baum bis zu 60 Gallonen betragen soll, nach dem Austrocknen als das *Neuholländische* oder *Botanybai-Kino* (Kino australe s. Novae hollandiae) des Handels angesehen und beschrieben worden, welches dem eigentlich nur officinellen *Pterocarpus-Kino* (Jahresb. für 1854 S. 64) ganz oder theilweise substituirt wird. Nun aber hatten sowohl Merat & Lens als auch Guibourt schon früher das Product dieses Baums für ein Gummi erklärt, welches nur durch einen rothen Saft von der Natur des wahren Kino's gefärbt sey, und war auch Flückiger geneigt, dasselbe für ein gefärbtes Gummi zu halten. Diese Ansicht ist jetzt durch Wiesner (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 501) völlig bestätigt worden, indem Derselbe Gelegenheit hatte, eine echte Probe davon durch Dr. Moore (Director des botanischen Gartens zu Sidney) zu erhalten und dieselbe in ihren Eigenschaften mit den authentischen Producten von 16 anderen Eucalyptus-Arten zu vergleichen, welche vom Dr. Müller, dem Director des botanischen Gartens zu Melbourne, an Dr. Sonder in Hamburg gesandt und ihm von Diesem zur Untersuchung und Beurtheilung mitgetheilt worden waren. Inzwischen will es doch scheinen, wie wenn von der Eucalyptus resinifera neben diesem gefärbten Gummi doch auch ein wirklich „Kino“ zu nennendes Product gewonnen würde, indem Bentham & Müller (Flora australiensis. Lond. 1866. Vol. III, 188 etc.) angeben, dass diese Myrtacee ein *Grey Gum* und ein *Red Gum* liefere, wovon das erstere das genannte gefärbte Gummi und das letztere eine wirkliche Kinosorte seyn würde, und indem auch Procter (Jahresb. für 1870 S. 65) den noch flüssigen Saft und das daraus durch Austrocknen entstandene Product von der Eucalyptus resinifera in anscheinend authentischen Proben so characterisirt, dass man daraus nur eine Kinosorte auffassen kann.

Das officinelle Pterocarpus-Kino ist, wie bekannt, im Wesentlichen ein trocknes Gemisch von *Kinogerbsäure* und einem *Pektinstoff* mit einem Rückhalt von Wasser und geringfügigen Mengen von Brenzcatechusäure und Aschenbestandtheilen, und löst es sich daher sowohl in Wasser als auch in Alkohol völlig auf. Die zur Prüfung erhaltenen Producte von jenen 16 verschiedenen Eucalyptus-Arten erwiesen sich unter einander nicht völlig gleich, aber im Allgemeinen dem Pterocarpus-Kino so ähnlich, dass Wiesner sie gemeinschaftlich

Eucalyptus-Kino zu nennen sich berechtigt glaubt. — Die folgenden allgemeinen und speciellen Angaben involviren jedoch solche Abweichungen, dass wir sie doch wohl nicht für Pterocarpus-Kino aufnehmen und medicinisch verwenden dürfen:

Als Hauptbestandtheil hat Wiesner allerdings darin dieselbe Gerbsäure wie im Pterocarpus-Kino, nämlich die *Kinogerbsäure* erkannt, daneben aber kein *Pektin*, sondern in einigen wahres

von Alkohol ungelöst bleibendes Gummi, in der Probe von Eucalyptus gigantea sogar so reichlich, dass Alkohol fast nichts davon auflöste. Alle Proben zeigten einen geringen Gehalt an Catechusäure und *Brenzcatechusäure*, und der *Wassergehalt* derselben variirte zwischen 15 und 17 Procent. Sie bilden dunkelrothe, mehr oder weniger durchsichtige, in dünnen Splittern unter einem Mikroscop völlig durchsichtig und durch und durch gleichförmige erscheinende Stücken, welche 1,11 bis 1,14 spec. Gewicht haben, also in Wasser untersinken und sich dann mehr oder weniger leicht und vollständig darin auflösen, zu einer rothen oder gelblichen oder bräunlichen, beim Schütteln schäumenden Flüssigkeit, welche adstringirend schmeckt. Das Eucalyptus-Kino von

Eucalyptus corymbosa (Bloodwood Gum) bildet tief rothe, auf einem frischen Bruch sehr glänzende und auf alten Bruchflächen röthlich bestäubte Stücke, die sich in Wasser leichter wie alle folgenden Sorten auflösen und damit eine tief blutrothe Flüssigkeit liefern, welche schwach sauer reagirt, deutlich nach Bordeauxwein riecht, und sich beim Erkalten trübt. Sie zeigen sich völlig frei von Gummi. — Von

Eucalyptus globulus ist eine hellbraunrothe, bröcklige Masse, welche ebenfalls kein Gummi enthält, sich leicht in Wasser löst und damit eine blass gelbröthliche Flüssigkeit liefert, die schwach sauer reagirt und sich beim Erkalten trübt (durch Abscheidung von Kinogerbsäure?), beim Erhitzen aber wieder klar wird. — Von

Eucalyptus rostrata (Red Gum) ist zirkonroth, stellenweise hell bräunlich, bröcklig, mit Rindenstücken verunreinigt, frei von Gummi, in Wasser und Alkohol leichtlöslich, die Lösung neutral. — Von

Eucalyptus leukoxylon Müller bildet grosse, schwarzrothe mit fibrösen Bestandtheilen durchsetzte Stücke, die sich eben so wie die von E. globulus verhalten. — Von

Eucalyptus corynocalyx Müller betrifft röthlich braune, fettglänzende, bröcklige und mit Rindentheilchen untermengte Stücke, die kein Gummi enthalten, sich in Wasser nur langsam, aber völlig lösen zu einer gelbröthlichen und schwach sauren Flüssigkeit, welche sich beim Erkalten nur schwach trübt. — Von

Eucalyptus citriodora Hooker besteht aus porösen, etwas grünlich schimmernden, im Ansehen der Aloe socotorina ähnlichen und mit Rindenstückchen gemengten Stücken, die sich in Wasser leicht und mit gelblicher Farbe lösen zu einer Flüssigkeit, welche schwach sauer reagirt, dem Bordeauxwein ähnlich riecht und sich beim Erkalten trübt. — Von

Eucalyptus maculata Hooker (Spotted Gum) stimmt mit dem von Eucalyptus citriodora überein. — Von

Eucalyptus calophylla Rob. Brown besteht aus theils hell bräunlichen und theils zirkonrothen, bröckligen Körnern, welche frei von Gummi sind, sich leicht in Wasser lösen zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche schwach sauer reagirt und sich beim Erkalten trübt. — Von

Eucalyptus amygdalina Labill. bildet schwarz aussehende und nur in ganz dünnen Splittern beim Durchsehen zirkonroth erscheinende, fettglänzende, sehr zähe und mit vielen fibrösen Rindenstückchen durchsetzte Stücke, welche sich leicht mit zwiebelrother Farbe in Wasser lösen. Die Lösung ist neutral und beim Erkalten trübe werdend. — Von

Eucalyptus piperata Sm. besteht aus zirkonrothen dichten und durchscheinenden Stücken, welche frei von Gummi sind, sich leicht und mit gelblichrother Farbe in Wasser lösen zu einer Flüssigkeit, die neutral ist und beim Erkalten sich nicht trübt. — Von

Eucalyptus pilularis Sm. (Bleek Butl Gum.) bildet theils matte und erdige, theils tief rothbraune und fettglänzende Stücke, die nur Spuren von Gummi enthalten, sich leicht und mit rother Farbe in Wasser lösen zu einer Flüssigkeit, welche schwach sauer reagirt und sich beim Erkalten trübt. — Von

Eucalyptus fabiorum Schlecht. besteht aus tief schwarzrothen, etwas glänzenden und auf einem frischen Bruche stark glänzenden Stücken, welche kein Gummi enthalten, sich leicht in Wasser lösen zu einer gelblichen und schwach sauren Flüssigkeit, die sich beim Erkalten trübt. — Von

Eucalyptus fissilis Müller bildet tropfenartige zähe, schwarzrothe, zirkonroth durchscheinende und auf einen frischen Bruch fettglänzende Stücke, welche nur eine Spur von Gummi enthalten, mit Wasser eine röthliche, neutrale und beim Erkalten sich nicht trübende Lösung geben. — Von

Eucalyptus gigantea Hooker besteht aus tropfenartigen, zähen und zirkonrothen Stücken, welche reich an Gummi sind, sich schwer in Wasser lösen zu einer Flüssigkeit, welche bräunlich und neutral ist, und sich beim Erkalten nicht trübt. — Von

Eucalyptus viminalis Labill. bildet spröde und kinoartige Stücke, welche nur wenig Gummi enthalten und sich mit hell bräunlicher Farbe nur unvollkommen in Wasser lösen. — Von

Eucalyptus obliqua Lherm. wird mit dem von Euc. gigantea als identisch betrachtet. Es bildet kinoartige Stücke, ist nicht frei von Gummi, löst sich leicht und völlig in Wasser, die Lösung ist tief roth, neutral und trübt sich nicht beim Erkalten.

Die hier aufgeführten 16 verschiedenen Varietäten werden nach Bentham & Müller gewonnen, benutzt und auch mehr oder weniger unter den gemeinschaftlichen Namen „Neuholländisches Kino“ in den Handel gebracht, woraus sich auch dessen ungleiche Beschreibung von verschiedenen Autoren erklärt. Ob Eucalyptus resinifera noch eine siebzehnte Varietät dazu liefert, muss nach oben erwähnten Verhältnissen noch weiter ermittelt werden.

Wiesner schliesst den speciellen Verhältnissen derselben auch noch einige allgemeine an:

Die Lösung aller Varietäten in Wasser gibt mit Schwefelsäure einen flockigen blassrothen, und mit Eisenchlorid, gleichwie solches mit der Lösung des Pterocarpus-Kino's der Fall ist, einen schmutzig

grünen Niederschlag, der nur ausnahmsweise bei dem Kino von Euc. obliqua dunkel violett aussieht.

Aus allen diesen Varietäten von Eucalyptus-Kino hat Wiesner nach der von Berzelius angegebenen Methode die Gerbsäure dargestellt und gefunden, dass sie mit der von demselben characterisirten Kinogerbsäure völlig übereinstimmt.

Die Lösung aller Varietäten in Wasser wird durch Ammoniakliquor nur tiefer gefärbt, aber nicht gefällt; behandelt man jedoch die Lösung mit Salzsäure (wie?), so erzeugt Ammoniakliquor einen Niederschlag, der eine verschiedene Farbe haben kann, so bei dem Kino von E. gigantea eine *gelbröthliche*, welche an der Luft rostroth wird, ferner bei dem von E. obliqua eine tief *violette*, bei dem von E. viminalis eine an der Luft bald schwarz werdende etc.

Ueber die Gewinnungsweise dieser Eucalyptuskino-Varietäten konnte Wiesner noch nichts erfahren, aber wegen der darin gefundenen Brenzcatechusäure glaubt er annehmen zu dürfen, dass sie durch künstliche Austrocknung entstandene Rindenextracte seyn könnten.

Wiesner erklärt dieselben zum Gerben und Färben in ähnlicher Art wie Catechu technisch anwendbar, jedoch nicht gleich vortheilhaft, und hält er die Varietäten von Eucalyptus corymbosa, rostrata und citriodora für die besten, dagegen die von Euc. fabiorum, gigantea und viminalis für die geringsten. Nach einer Mittheilung der Firma J. Bosista & C. lagern in Richmond und Melbourne grosse Massen davon für den Handel.

Camelliaceae. Camelliaceen.

Thea chinensis. Unter dem Namen *Himalaya-Thee* hat Liebig eine Portion Thee von einem Bekannten erhalten, der am Himalaya grosse Theepflanzungen besitzt, und ist derselbe dann von Liebig an Zöller (Annal. der Chem. u. Pharm. CVIII, 180—194) zu einer chemischen Prüfung abgegeben worden.

Der in einer sehr gut verschlossenen Blechbüchse enthaltene Thee war vortrefflich erhalten, der Länge nach sehr sorgfältig dünn und fest gerollt, schön schwarz, und gab mit reinem heissen Wasser einen dunkelgelben Auszug, der den feinsten Thee-Geruch und Geschmack besass, und der beim Erkalten rothbraun und, einem Chinadecoct ähnlich, milchig trübe wurde. Die Körner entrollten sich nur schwierig zu jungen noch wenig entwickelten Blättern, denen jedoch auch Abschnitte von etwas weiter entwickelten, aber noch zarten Blättern beigemengt waren.

Der Thee wies einen Gehalt an 4,95 Procent Wasser und 5,63 Procent Asche aus (vrgl. Jahresb. für 1844 S. 50 und für 1852 S. 76), und sucht Zöller, gestützt auf Resultate einer früheren Untersuchung der Blätter von Fagus silvatica, zunächst nachzuweisen, wie man die Güte eines Thees nicht bloss, wie bisher, durch Beurtheilung des Entwickelungsgrades der Blätter des Theestrauchs, sondern auch durch Analyse der Asche derselben erfahren kann.

Bei der Analyse der Buchenblätter war er nämlich zu dem Resultat gekommen, dass die relativen Verhältnisse der Bestandtheile ihrer Asche während ihres Wachsthums sich fortwährend in der Art verändern, dass mit dem Aelterwerden der Blätter ihr absoluter und relativer Gehalt an Kali und Phosphorsäure ab- und dagegen der an Kalk und Kieselerde zunimmt. Wäre dies nun auch eben so bei den Theeblättern der Fall, so würde der Thee für um so besser erklärt werden müssen, je grösser der Gehalt an Kali und Phosphorsäure einerseits und je geringer der Gehalt an Kalk, und so umgekehrt. Um aber für diese Beurtheilung eine sichere Grundlage zu gewinnen, war natürlich eine sorgfältige Analyse der Asche des Thees erforderlich, welcher aus den jüngsten Blättern des Theestrauchs zubereitet war, wie dieselben der Thee vom Himalajah auswies, so dass Zöller im Stande war, damit jene Grundlage festzustellen. In der Asche desselben fand er nach Procenten:

Kali . .	39,22	Phosphorsäure	14,55
Natron .	0,65	Kohlensäure .	24,30
Kalkerde .	4,24	Chlor . . .	0,81
Talkerde .	6,47	Eisenoxyd . .	4,38
Kieselsäure	4,35	Manganoxyd .	1,03

und nur eine Spur von Schwefelsäure. In demselben Maasse also, wie man den Gehalt an Kali und Phosphorsäure geringer und dagegen den an Kalk grösser findet, ist der Thee aus älteren Blättern fabricirt und entsprechend weniger fein, was bekanntlich aber auch durch Aufweichen der Theekörner in Wasser und Beurtheilen der Grösse und Beschaffenheit der Blätter bestimmt werden kann. Inzwischen hat Zöller's Methode darin eine besondere Bedeutung, dass man durch sie bestimmen kann, ob ein Thee schon einmal, wie solches häufig genug vorkommen soll, ausgezogen worden ist, indem vorauszusehen ist, dass ein Thee um so mehr von seinen Bestandtheilen an Wasser abgibt, je grösser der Gehalt an Kali und Phosphorsäure ist, und daher bestimmte er das Gewicht der, aus dem zu Gebote stehenden und als Muster von ausgezeichneter Beschaffenheit geltenden Thee mit Wasser ausziehbaren Bestandtheile in Gestalt eines bei $+100^{\circ}$ getrockneten Extracts, und er bekam davon 36,26 Procent dadurch, dass er 100 Grammen des Thees zweimal nach einander mit 3 Liter siedenden Wassers übergoss und $^{1}/_{4}$ Stunde lang damit maceriren liess, beide Auszüge vermischte, klärte und verdunsten liess, schliesslich bei $+100^{\circ}$.

Für die Verwendung des Thees als Genussmittel war es ferner von Interesse zu erfahren, wie gross ist der Gehalt an Stickstoff in dem Thee selbst, in dem erhaltenen Extract und in den erschöpften Blättern? und dann, wie gross und wie beschaffen ist die Asche in dem Extract und in den ausgezogenen Blättern?

Den Gehalt an *Stickstoff* fand Zöller bei der Elementaranalyse in dem lufttrocknen *Thee* selbst $=5,38$ Procent, in dem 36,26 Proc. *Extract* des Thees $=3,56$ (nahezu 10 Proc. für das Extract) und in dem extrahirten und bei $+100^{\circ}$ getrockneten Blätterrück-

stande (58,83 Proc. vom Thee) =2,26 Proc. (3,48 Proc. für den Blätterrückstand).

Aus dem bei +100° getrockneten Extract bekam Zöller 11,46 und aus dem bei +100° getrockneten Blätterrückstande nur 3,06 Procent Asche.

Von 100 Theilen der Theeasche gehören demnach 69,18 dem Extract und 30,82 dem Blätterrückstande an, und bei der Analyse fand er nach Procenten in den

	69,8 Th. des Extracts:	30,82 Th. Rückstand:	Zusammen:
Kali . . .	38,16	+2,26	=40,42
Natron . . .	0,47	+0,21	= 0,68
Talkerde . .	2,17	+3,53	= 5,70
Kalkerde . .	0,66	+3,31	= 3,97
Eisenoxyd . .	1,20	+2,94	= 4,14
Manganoxyd .	0,30	+0,61	= 0,91
Chlor . . .	0,63	+Spur	= 0,63
Phosphorsäure	5,46	+7,89	=13,35
Kieselsäure .	2,02	+2,33	= 4,35
Kohlensäure .	18,21	+7,72	=25,93

welche in den zusammengelegten Summen sehr gut mit den obigen für die Gesammtasche übereinstimmen.

Den Gehalt an *Thein* fand Zöller =4,94 Theile in 100 Theilen des lufttrocknen Thees, und er folgert daraus, dass auch Peligot (Jahresb. für 1844 S. 49), welcher 4,84 Procent Thein bekam, ausgezeichnete Theesorten zu seinen Versuchen in Händen gehabt haben müsse. Aus den Versuchen von Peligot und von Zöller würde somit wieder hervorgehen, dass der Thee um so mehr Thein enthalte, je feiner, d. h. aus je jüngeren und zarteren Blättern derselbe fabricirt worden ist, ein Resultat, welches dem von Claus (Jahresb. für 1863 S. 51) erhaltenen und *anscheinend* richtig erklärten völlig widerspricht, indem derselbe um so weniger Thein fand, wie der Thee feiner war. Bei der Isolirung des Theins aus dem Thee hat Zöller auch eine kleine Menge von

Theobromin gefunden, was bis jetzt noch nicht gefunden worden war, und von dem er annehmen zu müssen glaubt, dass es nicht in allen Theesorten vorkomme.

Den Gehalt an Stickstoff fand Zöller, wie schon angeführt =5,38 Procent, während Peligot aus verschiedenen Theesorten 5,10 bis 6,62 Procent davon erhielt. Dieser Gehalt an Stickstoff gehört, wie schon Peligot nachwies, allerdings dem Thein (und nun auch dem eventuell im Thee vorkommenden Theobromin) an, in grösster Menge aber einem Proteinstoff, welchen Peligot für *Casein* erklärte, während Zöller aus dem Ueberschuss (nach Abzug nämlich des auf das Thein fallenden Theils) für den von ihm untersuchten Himalajathee 13,7 Procent *Eiweiss* berechnet und hinzufügt, dass dieser Gehalt bei dem Ernährungsprocesse sehr erheblich ins Gewicht falle. Wäre es nun zu diesem Zwecke auch wohl ziemlich gleichbedeutend, ob man den Proteinstoff für Casein

oder für Eiweiss nimmt, so hat Zöller doch für seine Annahme keine Beweise vorgelegt.

Aus allen Resulaten zieht Zöller den Schluss, dass der Himalajathee dem besten chinesischen Thee an die Seite zu stellen sey, lässt es aber unentschieden, ob das Theobromin nur in dem ersteren vorkomme und ihn dadurch von dem chinesischen Thee unterscheide.

Malvaceae. Malvaceen.

Gossypium arboreum et herbaceum. Ueber diese beiden Stauden in botanischer Beziehung und insbesondere über die beiden Erzeugnisse derselben: *Baumwolle* und *Baumwollensamen* hat Flückiger (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXV, 257) eine interessante Arbeit mitgetheilt, worin er dieselben geschichtlich und statistisch, die Samen auch anatomisch und deren Oele pharmaceutisch abhandelt. Um die Grenzen dieses Berichts nicht zu überschreiten, lege ich daraus hier nur das Folgende vor.

Nach den zu Gebote stehenden Angaben glaubt Flückiger annehmen zu können, dass in den Hauptproductionsländern alljährlich 2018 Millionen Pfund

Baumwolle gewonnen werden, nämlich 1200 in den vereinigten Staaten von Nordamerika, 476 in Indien, 224 in Aegypten, 100 in Brasilien und 18 Mill. Pfund in Französischen Colonien, und dass die sie liefernden Früchte mindestens 2000 Mill. Pfund Samen eingeschlossen enthalten, welche zwar noch nicht sämmtlich gesammelt und verwerthet würden, aus denen aber durch Auspressen mindestens 300 Millionen Pfund fettes

Baumwollenöl erzielt werden könnten, dessen Handelswerth mindestens zu 32 und daneben der der Presskuchen zu 4 bis 7½ Millionen Thaler veranschlagt werden kann.

Werden nun auch die nebenher abfallenden Samen gegenwärtig bei Weitem noch nicht zu diesen beiden Producten verwerthet, so ist doch deren Quantität, welche man davon in Amerika und namentlich in London aus von Indien und Nordamerika bezogenen Samen bereits erzielt, nicht unerheblich, und da das fette Oel manche technische Verwendung findet, halb gereinigt aber massenhaft auch nach Italien ausgeführt wird, um von da aus wieder als Olivenöl versandt zu werden, dasselbe mithin unsere ganze Aufmerksamkeit verdient, so will ich hier mittheilen, was Flückiger darüber angibt.

Je nach der Beschaffenheit und Herkunft enthalten die Samen ungleich viel Oel: durch *Pressen* bekamen Ilisch 25, Adriani 15,18 bis 20,8 und Völcker 29,3, dagegen mit *Schwefelkohlenstoff* Cloez 23,6 und Flückiger 17,1, mit *Benzol* Ilisch 30, und mit *Petroleumäther* Flückiger 19,1 Procent. Entschälte Samen liefern natürlich entsprechend mehr.

Durch Aufnahme des Inhalts der Gerbstoffzellen bekommt das Oel bei der Gewinnung eine braune Farbe, selbst wenn man von

Schalen befreite Kerne anwendet, aber darum hat es doch einen milden Geschmack. Concentrirte Schwefelsäure färbt dasselbe purpurfarbig und mit Wasser kann dann ein Farbstoff ausgezogen werden, der sich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Kali und in Aether mit prächtig blauer bis rother Farbe auflöst. Die durch die Schwefelsäure erzeugte Purpurfarbe geht durch Kalibichromat in blutroth über. Kalilauge färbt das Oel hellgelblich und nachher bläulich purpurn, und in einer Behandlung mit einer zweckmässigen Menge von Kalilauge scheint das in Nordamerika und Marseille geheimnissvoll betriebene Verfahren zu bestehen, wodurch man das Baumwollenöl schön goldgelb, wohlschmeckend und dem Olivenöl concurrenzfähig darstellt, zumal es Flückiger gelang, das braune Baumwollenöl durch angemessenes Erwärmen mit einer zur Verseifung bei Weitem nicht ausreichenden Menge von Kalilauge grösstentheils von seinem Farbstoff zu befreien. Ein so gereinigtes und nur noch wenig gefärbtes Oel zeigte Flückiger mit Schwefelsäure und Salpetersäure keine sehr characteristische Reactionen: Schüttelt man nämlich 5 Tropfen des Oels mit 10 Tropfen einer Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und Salpetersäure durcheinander, so verdickt sich das Oel mit tief rothbrauner Färbung, welche bald in braun übergeht, und verdünnt man vorher das Oel dazu mit gleichviel Schwefelkohlenstoff, so erscheint die Färbung wohl deutlicher, aber immer doch nicht rein roth. Durch Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht färbt sich das Oel erst nach 1/2 Stunde kaum gelblich.

Williams scheint das Oel für ein trocknendes zu halten, und Slessor fand darin Palmitin und viel Olein, aber Flückiger konnte sich mittelst Untersalpetersäure von dem Gehalt an Olein noch nicht bestimmt überzeugen.

Aus dem später erhaltenen „New Orleans Price-Current vom 27. Mai 1871“ hat Flückiger (am angef. O. XXXVI, 25) nachträglich noch erfahren, dass die technische und öconomische Verwerthung der Baumwollensamen (nämlich des Oels daraus und die Presskuchen für Viehfutter und Dünger) in England und Nordamerika doch bereits schon ungleich grössere Dimensionen angenommen hat, wie er im Vorstehenden vorlegt.

Cedreleae. Cedreleen.

Cedrela brasiliènsis Juss. Diesem Baum, der in Brasilien einheimisch seyn soll, schreibt Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 776) eine ihm unter dem Namen *Casca de Cedro vermelho* zugänglich gewordene Rinde zu, welche er pharmacognostisch und histologisch characterisirt. — Inzwischen ist in den Ref. zu Gebote stehenden Werken weder von einer Cedrela brasiliensis noch von einer Casca de Cedro vermelho die Rede, und will es fast scheinen, wie wenn die characterisirte Rinde der

Cedrela febrifuga Bl. angehöre und die schon lange bekannte *Surenrinde* (Cortex Cedrelae febrifugae) seyn dürfte, worüber wir also noch sicheren Aufschluss erwarten.

Die also fragliche Rinde bildet dicke, flache, braunrothe, blättrig geschichtete Rindenstücke, aussen mit geschichteter rothbrauner Borke, auf der Innenseite blättrig-grobfasrig. Querschnitt braunroth mit wechselnden helleren und dunkleren tangentialen Schichten.

Die mächtige Borke besteht aus Schichten von Plattenkork und abgestorbenem Gewebe der Mittelrinde und Innenrinde. Die Innenrinde zeigt 2—3 Zellen breite Markstrahlen mit stark radial gestreckten Elementen. Die breiten Baststrahlen bestehen aus abwechselnden starken, am Querschnitt viereckigen, tangential gereihten Bündeln von Bastfasern, begleitet von Krystallzellen und aus Schichten eines dünnwandigen Gewebes: Parenchym und Siebröhren. Die Bastfasern sind lang, spindelförmig, mit einem Durchmesser von 0,03 MM., ihre Bündel dicht, vorwaltend am Querschnitt in tangentialer Richtung ausgedehnt (etwa 100 Zellen breit). Die Wand der Bastfasern färbt sich durch Kalilauge citronengelb, jene des Bastparenchyms blutroth. Als Inhalt findet sich in den Parenchymzellen eine formlose, gelb- oder rothbraune Masse, welche sich durch Eisensalzlösung schwarzblau färbt. Wasser löst sie nicht, Alkohol nur theilweise, und Kalilauge vollständig. Die Krystalle von oxalsaurem Kalk sind rhomboederähnlich. Amylum fehlt in der Rinde. — In der *Cortex Soymidae* von der

Swietenia febrifuga hat Vogl (am angef. O. S. 777) einen ähnlichen Bau gefunden. Die Bastfasern in dieser Rinde sind jedoch enger (0,02 MM.), ihre Bündel weniger umfangreich (höchstens 50 Zellen breit) und lockerer. Die Wand der Bastfasern färbt sich durch Kalilauge gelblich, jene des Parenchyms rothbraun. Als Inhalt findet sich im letzteren neben eisenbläuendem Gerbstoff regelmässig zusammengesetzte Stärke. In zahlreichen Zellen kommen leicht zerfallende morgensternförmige Krystallgruppen von oxalsaurem Kalk vor. — Abweichender fand Vogl dagegen den Bau der *Cail-Cedrarinde* von der

Swietenia senegalensis Desv. vom Senegal. Die Baststrahlen dieser Rinde, zwischen 2—3 Zellen breiten Markstrahlen, sind aus abwechselnden Schichten von Parenchym und zusammen gefallenen, als braunrothe Stränge sich darstellenden Siebröhren zusammengesetzt, welche durch tangentiale Stränge mächtiger Steinzellen unterbrochen werden. Die Steinzellen sind sehr stark verdickt, mit sehr zahlreichen verzweigten Porenkanälen und groben Schichten, bald mehr radial, bald tangential gestreckt, in den inneren Partien zum Theil kurz spindelförmig, bastzellenartig (R=T=0,08; L=0,3 MM.). Ueberall finden sich theils rhomboederähnliche, theils Zwillings-Krystalle von oxalsaurem Kalk. Neben eisenbläuendem Gerbstoff enthält das Parenchym sehr reichlich regelmässig zusammengesetzte Stärke (0,008—0,022 MM.).

Euphorbiaceae. Euphorbiaceen.

Manihot utilissima. Aus der Wurzel dieser Euphorbiacee hatte Peckolt angeblich einen krystallisirbaren Körper erhalten, als eigenthümlich betrachtet und

Manihotin genannt, aber Rochleder (Wiener Sitzungsberichte LXII, 362) hat gezeigt, dass derselbe nur Mannit ist.

Mallotus philippinensis. In Folge der Klage eines Arztes über die versagte Wirkung einer von demselben ordinirten Portion der als beste Sorte bezogenen *Kamala* fand Facilides (Archiv der Pharmacie CXCVI, 129) Veranlassung, dieselbe und andere Proben davon auf die Ursache der Unwirksamkeit zu prüfen, die er dann, wie schon Andere (Jahresb. für 1867 S. 152), in einer grösseren oder geringeren Menge von beigemengten theils farblosen und theils durch Eisenoxyd röthlich gefärbten Sandkörnchen begründet erkannte, die er, auf welche Weise sie auch hineingekommen seyen, als eine tadelnswerthe Zugabe betrachtet. Da nun aber eine Kamala ohne eine solche gerade nicht schädliche, jedoch in Verhältniss zur Menge die Wirkungen beeinträchtigende Beimischung im Handel kaum oder gar nicht zu haben ist und dieselbe auf mechanischen Wegen nur sehr unvollkommen daraus abgesondert werden kann, so zog Facilides eine sandhaltige Kamala der Reihe nach mit Aether, Alkohol und einem 5 Proc. *kohlensaures Kali* enthaltenden Wasser aus, verdunstete die 3 nach einander erhaltenen, gesättigt gelbrothen, filtrirten und vermischten Auszüge bis zur Trockne, und er bekam dabei als Rückstand ein ziegelrothes harziges Pulver, womit (in welcher Dosis?) eine Menge der renitentesten Würmer abgetrieben werden konnte, und dem er eine grössere färbende Kraft, als dem Safran, und eine demselben analoge Anwendbarkeit als Farbmaterial zuschreiben zu können glaubt (eine solche Anwendung zum Orangebraun-Färben wird, wie im Jahresberichte für 1858 S. 73 u. 75 mitgetheilt worden ist, schon lange in Indien etc. davon gemacht und hat Hanbury auch schon ein Ausziehen des Farbstoffs mit einer Lösung von kohlensaurem Natron empfohlen).

Wie es scheint, so hat uns Facilides in dem erwähnten ziegelrothen harzigen Pulver dadurch, dass er zum Ausziehen auch kohlensaures Kali anwendet, eine neue und eben so leicht herstellbare als zweckmässige und wirksame Arzneiform von der Kamala kennen gelehrt, in Betreff welcher es nur zu beachten seyn würde, dass die dazu angewandte Kamala, worauf schon im Jahresberichte für 1863 S. 53 aufmerksam gemacht wurde, nur mit Sand und nicht auch mit anderen löslichen namentlich organischen Stoffen verfälscht worden ist. Möglich auch, dass sich kohlensaures Natron noch besser als kohlensaures Kali dazu eignet. Die Dosis davon müssen natürlich Aerzte ermitteln und feststellen.

Ricinus communis. Im vorigen Jahresberichte S. 210 ist mitgetheilt worden, wie Werner in dem von Tuson (Jahresb für 1864 S. 102) aufgestellten

Ricinin ein Salz der Magnesia mit einer eigenthümlichen organischen Säure (Niricinsäure) erkannt haben wollte. Hiergegen protestirt nun wiederum Tuson (Chemic. News XXX, 229) mit der Erklärung, dass er das Ricinin aus den in Indien und Italien beim Abpressen des fetten Oels verbleibenden Presskuchen gewonnen habe, dass dasselbe wirklich eine stickstoffhaltige und völlig verbrennbare organische Base sey und überhaupt die Eigenschaften besitze, welche ich schon in dem Jahresberichte für 1864 S. 102 mitgetheilt habe.

Diosmeae. Diosmeen.

Galipea dichotoma Fr. All. Die in Brasilien gegen Fieber gebräuchliche Rinde dieser Diosmee ist von Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 780) pharmacognostisch und histologisch characterisirt und dann mit der allgemein bekannten und officinellen Rinde von Galipea officinalis, der sie sehr ähnlich aussieht, verglichen worden:

Sie bildet rinnenförmige, leichte, häufig nach aussen umgebogene, 1—2 MM. dicke Rindenstücke, aussen mit dünnem, weichem, weisslich grauem Korke bedeckt, auf der Innenfläche hellgelb, sehr häufig mit anhaftenden Holzsplittern; im Bruche *blättrig-splittrig*. Geruchlos; Geschmack bitter, etwas zusammenziehend, nicht gewürzhaft. Auf dem Querschnitt unter dem blass gelblichen Periderm *schwefelgelb* mit *tangentialen Reihen schwärzlicher Bastbündel,* ohne radiale Streifung und ohne keilförmige Baststrahlen.

Die Aussenrinde besteht aus zahlreichen Reihen lufthaltiger farbloser Korkzellen, durch einige Reihen Kork-Steinzellen von der Mittelrinde getrennt. Diese ein Parenchym aus dünnwandigen, tangential gestreckten Zellen (T=0,1—0,08; R=0,04; L=0,08 MM.). Die meisten davon führen neben einer etwas gerbstoffhaltigen formlosen Masse kleine rundliche Amidonkörnchen (0,004—0,008 MM.); zahlreiche sind mit Raphiden von oxalsaurem Kalk, vereinzelte mit einem braunen harzartigen Inhalt versehen. Eigentliche Oelzellen fehlen. Die Zellwände sind gelblich, werden durch Kalilauge schön citronengelb gefärbt und reagiren auf Gerbstoff. Die Mittelrinde geht allmälig in die Innenrinde über. Diese zeigt zwischen sehr unregelmässig verbreiterten, schwer als solche wahrnehmbaren Markstrahlen Baststrahlen, die aus abwechselnden Schichten von Bastparenchym (0,027 MM.) und Siebröhren bestehen, mit verschieden grossen, meist tangential ausgedehnten und tangential geordneten *Bündeln dickwandiger* gelber spindelförmiger Bastzellen (0,03 bis 0,04 MM. im Durchmesser), einzelnen Raphidenzellen, aber ohne Oelzellen. Inhalt und Wandung der Parenchymzellen verhalten sich wie in der Mittelrinde. — Die eigentlich bei uns officinelle Cortex Angusturae verus von der

Galipea officinalis hat zwar im Ansehen mit der beschriebenen Rinde viele Aehnlichkeit, weicht davon aber ungeachtet der Abstammung von einer anderen Species derselben Pflanzengattung im Bau sehr wesentlich ab.

Diese echte Augusturarinde besitzt nämlich in der Mittelrinde, deren Parenchymzellen im Ganzen kleiner sind (T=0,04—0,06; R=0,035; L=0,04 MM.), ausser den gleichen Raphidenzellen *zahlreiche*, am Querschnitt rundliche oder querelliptische, die *Parenchymzellen an Grösse übertreffende Oelzellen*, die auch sehr reichlich in der Innenrinde auftreten (R=T=0,06 oder R=0,06; T=0,1; L=0,08—0,13 MM.). Die Elemente der Innenrinde sind viel regelmässiger geordnet; zwischen 2 Zellen breiten, nach aussen stark erweiterten Markstrahlen liegen breite, nach *aussen keilförmig verschmälerte* und als solche schon in der Loupenansicht hervortretende Baststrahlen, die nur hin und wieder eine Gruppe dickwandiger Bastzellen enthalten und sonst aus sehr ausgedehnten, mit Bastparenchym wechselnden tangentialen Siebröhrenbündeln zusammengesetzt sind. Die Parenchymzellen enthalten neben kleinkörniger Stärke Reste einer gelben feinkörnigen Substanz, die wie das in manchen Oelzellen vorhandene Harz durch essigsaures Eisen prächtig purpurn gefärbt wird.

Simarubeae. Simarubeen.

Samadera indica. Die Rinde dieser ceylonischen Simarubee ist von Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 781) pharmacognostisch und histologisch untersucht und so genau mit der von Berg (Jahresb. für 1865 S. 69) gegebenen Beschreibung übereinstimmend gefunden, dass er kaum noch etwas hinzuzufügen bemerkte.

Die Rinde hat eine solche Organisation, dass man sie für Cortex Simarubae en miniature erklären könnte, weil alle ihre Elemente mit denen derselben übereinstimmen und nur geringere Dimensionen haben. Während z. B. die Bastfasern der Simarubarinde einen Durchmesser von 0,04 MM. haben, beträgt derselbe bei der Samaderarinde nur 0,02 MM. Neben spärlicher grosskörniger Stärke findet sich in den Parenchymzellen der Samadera eine farblose, in Wasser zum grössten Theile, vollständig in Kalilauge mit gelber Farbe sich lösende Massen.

Aurantieae. Aurantieen.

Citrus Aurantium et *Citrus medica.* Nach einer Mittheilung von dem in Messina stationirten Consul (Pharmac. Journal and Transact. 3 Ser. II, 283) besteht die im Jahresberichte für 1869 S. 128 besprochene Krankheit des Orangenbaums und besonders des Citronenbaums in Messina auf Sicilien noch immer fort, und hat noch kein Mittel gefunden werden können, um die Pflanzun-

gen davon zu befreien. Im verflossenen Jahre waren die Früchte davon so schlecht, dass sie nicht exportirt werden konnten, sondern zu Saft und Oel verwerthet werden mussten. — Hieraus erfahren wir also, dass nicht bloss die Orangenbäume, sondern auch und noch mehr die Citronenbäume von der noch untilgbar gebliebenen Krankheit befallen werden.

Cassuvieae. Cassuvieen.

Picramnia ciliata. Die *Pereirorinde* oder *Pereirarinde* (Jahresb. für 1842 S. 289), welche Martius von der genannten Cassuviee ableitet, die aber auch anderen Bäumen (Jahresb. für 1857 S. 46—47) zugeschrieben wird, so von Lallamant der Vallesia punctata, von Peckolt dem Geissospermum Vellosii, von Howard und Vrijdag-Zijnen der Algarobia s. Prosopis juliflora, in Folge dessen ihr Ursprung noch etwas zweifelhaft erscheint, ist von Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 779) pharmacognostisch und histologisch characterisirt worden.

Dieselbe bildet breite, flache oder rinnenförmige, leichte, 2 bis 3 MM. dicke Stücke, aussen mit dicker zerklüfteter, graubrauner Borke; der dünne Bast blättrig-splittrig. Sehr bitter schmeckend.

Die mächtige Borke enthält zwischen starken Schichten vom Kork abgegliederte Theile der Innenrinde: Bastbündel und weitzelliges, derbwandiges, fast inhaltleeres, grobtüpfeliges Parenchym. Die noch unversehrte Innenrinde besteht aus schmalen, 1 bis 2 Zellen breiten Markstrahlen und Baststrahlen, welche in dünnwandigen, vorzüglich aus Parenchym und Siebröhren bestehendem Gewebe mächtige, am Querschnitt viereckige, nur seitlich durch die Markstrahlen getrennte, von Krystallfasern ringsumgebene Bündel von Bastfasern enthält, die in tangentialen Zonen sehr regelmässig angeordnet sind und so den blättrigen Bau des Bastes bedingen. Die Bastfasern sind lang (L=0,8; R=0,02—0,03 MM.), etwas gebogen, sonst spulenförmig, sehr stark verdickt; Kalilauge färbt sie citronengelb. Die Krystalle von oxalsaurem Kalk in den Krystallzellen der Innenrinde sind rhomboederähnlich (0,026 MM.) oder Zwillingsbildungen. Als Inhalt findet sich in den Parenchymzellen neben relativ grosskörniger und regelmässig zusammengesetzter Stärke (0,008 MM.) eine gelbliche, in Wasser, verdünntem Alkohol, verdünnter Schwefelsäure, Essigsäure und mit citronengelber Farbe in Kalilauge sich lösende Masse. Die zerstreuten Zellen des Bastparenchyms enthalten bloss diese gelbe Masse, aber kein Amylum.

Das beschriebene Rindenstück gehört der Sammlung des Oesterr. Apothekervereins an und stimmt auch mit der Beschreibung der Pereirarinde von Berg überein, aber dem Bau nach scheint Vogl diese Rinde keinem Baum aus den Familien der Cassuvieen (Anacardieen) und Burseraceen anzugehören.

Pistacieae. Pistacieen.

Pistacia Lentiscus. Ueber die Gewinnung des *Mastix* auf Chios macht Soubeiran (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XII, 359) verschiedene Mittheilungen, welche gerade nichts Neues darbieten, ausgenommen die Nachricht, dass der Mastix allerdings durch Einschnitte zum Ausfliessen gebracht wird, aber auch an den Aesten freiwillig in Gestalt von Tropfen ausschwitzt, die man Thränen nennt und gerade den *besten Mastix* betreffen, wovon man 2 Sorten macht, welche beide ziemlich gleich, nämlich zu 100 türkischen Piaster für 1 Okka (1200 Grammen) verkauft werden, während 1 Okka von den schlechteren, aus künstlichen Einschnitten gewonnenen Sorten je nach der Reinheit mit nur 40 bis 80 Piaster bezahlt wird.

Die Einschnitte werden etwa Mitte Juny mittelst eines Messers am Stamme von der Wurzel bis an die Aeste in vertikaler Richtung ringsum und nahe auf einander folgend gemacht, worauf in wenig Stunden der dicke, durchsichtige und aromatische Harzsaft des Baums daraus hervorkommt und dann so rasch erhärtet, dass er nach 14 bis 20 Tagen schon als Mastix eingesammelt werden kann, mit welcher Einsammlung, welche fast 2 Monate dauert, sich ausschliesslich Frauen und Kinder beschäftigen, welche dazu mit weissem Papier oder Baumwollenzeug ausgelegte Körbchen bei sich führen. Bald nach dem Einschneiden wird der Boden um die Bäume herum mit Steinplatten belegt, damit das in Folge eines zu starken Ausfliessens herabfallende Harz nicht mit der Erde in Berührung kommt und dadurch verunreinigt wird.

Gut entwickelte Bäume können je 8 bis 10 Pfund Mastix liefern und die gesammte jährliche Erndte auf Chios beträgt etwa 2 Millionen Drachmen (15625 Pfund?).

Burseraceae. Burseraceen.

Boswellia Carteri. Der vorzugsweise von diesem Baum (Jahresb. für 1870 S. 217) herstammende *Weihrauch* ist von Kurbatoff (Zeitschrift für Chemie. N. F. VII, 201) chemisch untersucht worden. Er fand darin:

Flüchtiges Oel	etwa	7	Procent
Harz . . .	„	72	„
Gummi . . .	„	21	„

Dieser Weihrauch ist daher sehr frisch gewesen, indem Stenhouse früher nur 0,4 Procent flüchtiges Oel daraus bekam. Während ferner Stenhouse das Oel nur als ein einziges betrachtete, welches bei +162° siede und nach der Formel $C^{70}H^{56}O^{2}$ zusammengesetzt sey, fand Kurbatoff, dass es bei +160° zu sieden beginnt, dass der Siedepunkt sich dann allmälig erhöht, und dass das Oel durch wiederholte fractionirte Rectification sich in wenigstens 2 Oele theilen lässt, nämlich in ein sauerstofffreies und in ein sauerstoffhaltiges Oel. Das sauerstofffreie Oel hat er

Oliben genannt und nach der Formel $C^{20}H^{32}$ zusammengesetzt gefunden. Es macht den grössten Theil von dem rohen Oel aus, siedet zwischen +156 und 158°, hat 0,863 spec. Gewicht bei +12°, riecht terpenthinölartig, löst sich in Alkohol und Aether, und wird durch Salpetersäure verharzt. Es absorbirt unter Braunfärbung viel Salzsäuregas und setzt dann langsam weisse, nach Campher riechende Krystalle ab, welche salzsaures Oliben $= C^{20}H^{32} + HCl$ sind, das bei +127° schmilzt.

Das *sauerstoffhaltige Oel* hat einen über +175° liegenden Siedepunkt, wies einen Gehalt von 83,55 Proc. Kohlenstoff, 5,57 Proc. Wasserstoff und folglich von 8,88 Proc. Sauerstoff aus, aber mit Natrium konnte daraus kein Kohlenwasserstoff abgeschieden erhalten werden.

Das *Harz* wurde aus dem Rückstande vom Weihrauch nach Abdestillation der beiden Oele mit Alkohol ausgezogen und durch Verdunsten desselben erhalten. Dasselbe war braun, spröde, leicht schmelzbar und entwickelte beim Erhitzen einen aromatischen Geruch. Bei einer Elementar-Analyse gab es 76,96 Proc. Kohlenstoff und 10,97 Proc. Wasserstoff. Bei der trocknen Destillation lieferte es über +360° siedende Brenzöle, im Wesentlichen wohl aus einem Kohlenwasserstoff von der Formel $C^{20}H^{32}$ bestehend.

Das *Gummi* blieb beim Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol zurück und ist nicht weiter untersucht worden.

Caesalpineae. Cäsalpineen.

Senna lenitiva etc. Die *alexandrinischen Sennesblätter* (Séné de la Palta) sind von Bourgoin & Bouchut (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XII, 305—314) in der Meinung, dass alle bisherigen chemischen Untersuchungen von Bouillon-Lagrange, Braconnat, Lassaigne & Feneulle, Ludwig, Batka, Dragendorff und Kubly (Jahresb. für 1869 S. 139) noch keine befriedigende Resultate ergeben hätten, aufs Neue chemisch und pharmacologisch studirt worden, offenbar aber ohne dabei glücklicher gewesen zu seyn, wie ihre Vorgänger, indem sie auf eine gegenwärtig nicht mehr genügende Weise daraus

Sennaschleim,	Flüssigen Extractivstoff,
Cathartinsäure,	Catharto-Mannit und
Cathartin,	Chrysophansäure der Senna

abschieden und dieselben nicht weiter characterisirten, als sie es ihrer Beschaffenheit wegen auch nur verdienten:

Der *Sennaschleim* wurde dadurch erhalten, dass sie 2 Pfund der von Arghelblättern befreiten Sennesblätter mit 20 Pfund siedendem Wasser übergossen, 24 Stunden lang damit maceriren liessen, den Auszug abpressten, filtrirten, auf 4 Pfund verdunsteten und nach dem Erkalten mit gleich vielem gewöhnlichen Alkohol vermischten, wodurch sich der Schleim so reichlich abschied, dass er etwa 10 Procent von den Sennesblättern betrug. Nach wiederholtem Abwaschen mit Alkohol gab er mit seiner gleichen Ge-

wichtsmenge Wasser eine etwas trübe und fadenziehende Lösung, welche nur schleimig und nicht bitter schmeckte, und die sich bei pharmacologischen Versuchen auf den Organismus wirkungslos zeigte.

Der *flüssige Extractivstoff* (Liquide extractif) wurde aus der von dem Sennaschleim abfiltrirten Flüssigkeit dadurch gewonnen, dass sie den Alkohol davon abdestillirten und sie dann auf einem Wasserbade so weit verdunsteten, dass der Rückstand eben so viel wog, wie die angewandten Blätter. Er war dann ein dunkelgelbbraunes syrupförmiges Liquidum, welches bitter und etwas ekelhaft schmeckte, purgirend wirkte, und welches sich mit Wasser und gewöhnlichem Alkohol ohne Trübung verdünnen liess, aber mit absolutem Alkohol einen reichlichen, schwärzlich gefärbten Niederschlag hervorbrachte, welcher nach dem Wiederauflösen in Wasser und Versetzen mit Salzsäure

Die *Cathartinsäure* von Dragendorff und Kubly im reinen Zustande abschied. Zur weiteren Reinigung wurde dieselbe in heissem 60procentigen Weingeist aufgelöst, die Lösung etwas verdunstet, genau mit kohlensaurem Kali gesättigt und dann die Cathartinsäure daraus durch Salzsäure wieder niedergeschlagen, wobei 6 bis 7 Grammen aus 2 Pfund Sennesblättern resultirten. Die so gereinigte Cathartinsäure ist in Wasser unlöslich, wirkt purgirend, muss aber, wenn man sie medicinisch anwenden will, mit kohlensaurem Kali genau gesättigt werden, womit sie eine lösliche Verbindung gibt, in welcher Gestalt sie wahrscheinlich in den Sennesblättern vorkommt, weil man sie daraus mit Wasser ausziehen kann.

Das *Cathartin* betrifft den schon von Lassaigne & Feneulle so genannten, aber nach einem unnöthigerweise zu umständlichen Verfahren dargestellten Körper, und erhielten B. & B. denselben einfacher auf folgende Weise:

Zwei Pfund Sennesblätter wurden 2 Mal nach einander mit 20 Pfund Wasser zum Sieden erhitzt, dann 24 Stunden lang ruhig stehen gelassen und ausgepresst, beide Auszüge vermischt, filtrirt, auf 2 Pfund verdunstet, der Rückstand mit seinem gleichen Volum gewöhnlichem Alkohol vermischt, der dadurch abgeschiedene Schleim abfiltrirt und von dem Filtrat der Alkohol im Wasserbade abdestillirt. Dann wurde das rückständige Liquidum mit Bleizucker ausgefällt, der reichliche Niederschlag abfiltrirt und weggeworfen, das Filtrat dagegen durch Schwefelsäure von überschüssigem Blei befreit, wieder filtrirt, bis zur Syrupdicke verdunstet, der Rückstand mit 85procentigem Alkohol ausgezogen, der Auszug abfiltrirt, das Filtrat der Sicherheit wegen nochmals mit sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand, nun filtrirt und das Filtrat auf einem Wasserbade verdunstet.

Das so hergestellte Cathartin ist eine röthlichgelbe, hygroscopische und ähnlich einem Sennesblätter-Infusum bitter und widrig schmeckende Masse, die sich in Wasser und Alkohol auflöst, aber nicht völlig in Aether, wie Lassaigne & Feneulle angeben. Die Lösung in Wasser gibt mit Bleiessig einen reichlichen Niederschlag und färbt sich durch Alkalien dunkler. Dasselbe wirkt purgirend.

Der *Catharto-Mannit* wird als ein Körper von noch fraglicher Natur aufgestellt und auch *neue Materia* genannt. Er ist in dem Rückstande enthalten, welchen der 85procentige Alkohol bei der Bereitung des Cathartins von der mit Bleizucker und Schwefelwasserstoff behandelten und zur Syrupdicke verdunststen Extractmasse ungelöst zurücklässt. Man löst diesen Rückstand in wenig Wasser, filtrirt, fällt wieder mit Alkohol und wiederholt dieses Auflösen und Wiederfällen noch 2 bis 3 Mal. Wie der Körper dann beschaffen ist, wird nicht angegeben, aber B. & B. erklären ihn für eine Elementaranalyse noch nicht genügend rein. 5 Grammen davon wirkten noch nicht purgirend.

Die *Chrysophansäure* der Sennesblätter ist nicht zu einer klaren und sicheren Nachweisung gekommen. Von der Ansicht ausgehend, dass das Cathartin von Lassaigne & Feneulle kein reiner Stoff sey, wurde dasselbe viele Male nach einander mit alkoholfreiem Aether kräftig schüttelnd ausgezogen und die vermischten stark gelb gefärbten Auszüge auf einem Wasserbade verdunsten gelassen. Dann wurde der von Aether nicht gelöste Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, die entstandene Lösung filtrirt und zur Extractdicke verdunstet. Hierdurch waren aus dem Cathartin 2 Körper erhalten. Der mit Aether ausgezogene Antheil betrifft den gelben Bestandtheil der Sennesblätter, welchen man noch ohne genügende Beweise für Chrysophansäure erklärt hat, und von dem 1 Gramm purgirende Wirkungen zeigte, während von dem mit absolutem Alkohol erhaltenen Körper 2 Grammen diese Wirkung hervorbrachten. Den mit Aether erhaltenen gelben Körper scheinen B. & B. aber doch für Chrysophansäure zu halten und die schwachen Wirkungen dadurch zu erklären, dass sie noch sehr unrein war und die eigentliche Chrysophansäure davon nur sehr wenig betrage.

Aus diesen Ergebnissen glauben B. & B. folgern zu dürfen, dass die Sennesblätter ihre purgirenden Wirkungen nicht allein *einem* Bestandtheil verdanken, sondern mehreren zugleich, namentlich der Cathartinsäure und einem Bestandtheil des Cathartins von Lassaigne & Feneulle. — Nach den hier vorgelegten Thatsachen kann jedoch immerhin auch noch eben so gut nur ein Bestandtheil die Ursache der Wirkung seyn, welcher, mit Ausnahme des Schleims, in allen übrigen 5 hier aufgestellten Präparaten in grösserer oder geringerer Menge eingeschlossen ist und auch jetzt noch nicht klar herausgesehen werden kann.

Papilionaceae. Papilionaceen.

Physostigma venenosum. In Folge der Anforderung von Seiten der Aerzte nach neutralen Salzen vom Physostigmin oder Eserin (Jahresb. für 1867 S. 164) ist es Petit (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. XIV, 255) bereits geglückt, ein *Physostigminum* s. *Eserinum sulphuricum neutrale* in folgender Art darzustellen:

Man bereitet aus den Calabarbohnen zunächst ein Extract mit Alkohol, löst dasselbe in der vierfachen Menge Wasser und filtrirt die Lösung vom Rückstande (der kein Physostigmin mehr enthält) klar ab. Zu dieser Lösung von alle Mal 20 Grammen des Extracts setzt man nun 1 Gramm Kalibicarbonat und schüttelt die Mischung mit Aether aus. Der dann rein abgeschiedene Aether reagirt durch aufgelöstes Physostigmin deutlich alkalisch. Man versetzt ihn mit ein wenig Wasser und darauf tropfenweise mit einer Mischung von 1 Theil Schwefelsäuremonohydrat ($\dot{H}\dddot{S}$) und 24 Theilen Wasser (von welcher Mischung 1 Tropfen gerade hinreicht, um 0,01 Grammen neutrales schwefelsaures Physostigmin zu erzeugen) in der Art, dass man nach jedem Tropfen durchschüttelt und mit einem Streifen eines sehr empfindlichen Lackmuspapiers die Reaction des Aethers prüft, um so eine exacte Neutralisirung des Physostigmins zu bewirken. Das Zutröpfeln muss also *sofort* unterbrochen werden, wenn das Lackmusspapier eben beginnt, eine sehr schwache Röthung in dem Aether zu bekommen. Der Aether selbst ist nun frei von Physostigmin und es befindet sich diese Base jetzt als neutrales schwefelsaures Salz in dem unter dem Aether stehenden Wasser aufgelöst. Dieser Aether wird also abgenommen, mit demselben die mit ihm schon einmal ausgeschüttelte Flüssigkeit aufs Neue ausgeschüttelt, der abgenommene Aether zu der Lösung des schwefelsauren Physostigmins in Wasser gebracht, daraus in gleicher Weise wie vorhin mit der verdünnten Schwefelsäure der neue Gehalt an Physostigmin abgeschieden und als schwefelsaures Salz in das Wasser gebracht. Wird darauf der Aether noch 1 oder 2 Mal zum Ausschütteln etc. angewandt, so kann jene Flüssigkeit als erschöpft und alles Physostigmin aus den Calabarbohnen in das Wasser als neutrales schwefelsaures Salz eingebracht angesehen werden.

Die so erzielte Lösung von neutralem schwefelsaurem Physostigmin ist wohl schon direct für medicinische Zwecke anwendbar, aber es ist zweckmässiger, das Salz völlig rein darzustellen, und dieses geschieht, wenn man die Lösung noch einmal, wie ursprünglich, mit Kalibicarbonat versetzt, das dadurch freigemachte Physostigmin mit Aether wiederholt ausschüttelt und die Auszüge mit wenig Wasser nach einander mit der verdünnten Schwefelsäure ausfällt. Man erhält dieselbe Lösung von neutralem schwefelsaurem Physostigmin wieder, aber nun so rein, dass sie beim Verdunsten das Salz in mikroscopischen langen Prismen liefert.

Will man aber die Lösung anwenden, so muss sie durch Erhitzen völlig von Aether befreit werden, und will man sie von einem bestimmten Gehalt haben, so müssen die Tropfen der zur Ausscheidung aus dem Aether nöthig gewordenen verdünnten Schwefelsäure genau gezählt worden seyn. Jeder Tropfen derselben entspricht dann 1 Centigramm des neutralen schwefelsauren Physostigmins. Bringt man dann die Lösung durch Verdünnen oder Verdunsten genau dahin, dass jeder Gramm derselben 1 Tropfen der verdünnten Schwefelsäure entspricht, so enthält auch je-

der Gramm der Lösung 1 Centigramm von dem neutralen schwefelsauren Physostigmin. Vermischt man nun 1 Theil dieser Lösung mit 9 Theilen Wasser, so bewirkt schon 1 Tropfen der Mischung eine sehr deutliche Contraction der Pupille, aber gewöhnlich vermischt man davon 1 Theil mit nur 4 Theilen Wasser.

Petit hat ferner gefunden, dass, wenn man die Lösung des schwefelsauren Physostigmins mit einer Lösung von Jod in Alkohol versetzt, sich sehr schöne Krystalle von einem *Jodphysostigmin* erzeugen.

Endlich so hat Petit (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. XIII, 327) aus dem Physostigmin einen neuen eigenthümlichen Farbstoff dargestellt und kurz beschrieben.

Sättigt man verdünnte Schwefelsäure genau mit dem Physostigmin, versetzt die Flüssigkeit mit Ammoniak im Ueberschuss und stellt sie nun auf ein Wasserbad, so färbt sie sich zuerst blassroth, dann roth, gelbroth, gelb, grün und endlich blau. Verdunstet man sie nun zur Trockne, so hinterbleibt eine prachtvoll blaue Masse, die sich in Wasser und in Alkohol löst, in langen Prismen krystallisirbar ist, Seide ohne Beizmittel blau färbt, und auf der Haut, Nägeln etc. (blaue?) Flecke macht. Durch Säuren geht die blaue Farbe in eine prächtig purpurviolette über, und die saure filtrirte Flüssigkeit erscheint durchsichtig violett, aber bei auffallendem Lichte trübe und carminroth.

Verdunstet man das Physostigmin, ohne vorherige Sättigung mit Schwefelsäure, mit Ammoniakliquor, so bleibt ein grünlicher und weit weniger löslicher Rückstand, der mit Säuren eine weinrothe Lösung liefert, die bei auffallendem Lichte trübe und ziegelroth erscheint. — Petit will die Untersuchung über diese Producte fortsetzen.

Myroxylum peruiferum Ruiz (nec Mutis — Jahresb. f. 1857 S. 75) s. *M. punctatum* Klotzsch. Die Rinde dieser Papilionacee ist von Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 798) pharmacognostisch und histologisch characterisirt worden. Derselbe führt Brasilien als Heimath derselben auf, während sie nach bisherigen Angaben in Peru wächst. Die Rinde ist zwar nicht officinell, aber ihre Beschreibung weist entschieden aus, dass wenigstens aus ihr kein Perubalsam gewonnen werden kann, und dass sie auch nicht die Cortex Bebeeru (S. 44 d. Ber.) seyn kann.

Sie bildet bis 1 Centimeter dicke, ziemlich harte, sehr fasrige rinnenförmige Stücke, aussen mit leicht ablösbarer, spröder, quadratisch zerklüfteter, schwärzlich brauner Borke, darunter gelblich weiss, auf der Innenfläche grobstreifig. Geruchlos und fast geschmacklos. Querschnitt gelblich weiss, nach einwärts zu bräunlich, in den inneren Partien dicht und fein radial und in grösseren Distanzen auch tangential gestreift.

Die Borke enthält mächtige Lagen von Platten- und zum Theil auch Schwammkork. Die Mittelrinde ist abgegliedert. Die Aussenschicht der Innenrinde enthält in einem mächtigen, aus tangen-

tial stark gestreckten Zellen gebildeten Parenchym ansehnliche Stränge von gelblichen Steinzellen, zerstreute Bastfaserbündel und reichlich Krystalle. Weiter einwärts zeigt die Innenrinde zwischen geschlängelten 2 Zellen breiten Markstrahlen, deren Elemente sehr dünnwandig und stark radial gestreckt sind, breite Baststrahlen, welche aus tangential wechselnden starken Bündeln von Bastfasern, untermischt mit Siebröhren und Krystallzellen, und Schichten von Bastparenchym bestehen. Die Bastfasern sind lang, dünn (0,008 MM.), mit weitem Lumen, zum Theil zusammen gefallen und gefaltet, gelblich gefärbt. Ueberall in der Rinde finden sich reichlich klinorhombische Krystalle von oxalsaurem Kalk. Als Inhalt führen die Parenchymzellen neben spärlicher kleinkörniger Stärke (0,002—0,003 MM.) eine farblose, formlose und in Wasser lösliche, auf Gerbstoff nicht reagirende Masse. Alkalien lösen sie mit citronengelber Farbe auf. Von Balsamzellen oder Balsambehältern ist nirgends eine Spur vorhanden. — Die Beschreibung, welche Berg von der Rinde *Myroxylum peruiferum* Mutis gegeben hat, stimmt durchaus nicht mit der obigen Rinde überein.

Myroxylum Pereirae. Ueber die *Prüfung des Perubalsams* lesen wir in der Leipziger Apothekerzeitung 1871 S. 170:

„Man kann annehmen, dass $^2/_3$ der Handelssorten kein reiner Perubalsam sind, wobei sehr wohl zugegeben werden kann, dass die Verfälschung nicht in letzter Hand vorgenommen wird. Die Prüfung ist sehr leicht: Löst man nämlich 1 Theil Kochsalz in 5 Theilen Wasser, so erhält man eine Flüssigkeit, welche 1,125 spec. Gewicht hat. Der schwarze Perubalsam zeichnet sich aber vor allen anderen Balsamen, resp. fetten Oelen, mit welchen er verfälscht werden könnte, durch sein hohes spec. Gewicht von 1,140 bis 1,160 aus und darin liegt auch seine Prüfung. Nimmt man auch an, dass der Perubalsam in Folge verschiedener Herstellungsmethoden nicht ganz das spec. Gewicht von 1,140 bis 1,160 erreichte, so muss wenigstens die Anforderung gestellt werden, dass er schwerer als 1,125 ist, d. h. also es muss, wenn man einen Tropfen davon in jene oben erwähnte Lösung von Kochsalz fallen lässt, derselbe darin untersinken. — Von 4 Sorten, welche in dieser Art geprüft wurden, entsprach nur eine einzige dieser Anforderung; es ist dies gleichzeitig ein Beweis, dass der allenfalls denkbare Einwand, der *gegenwärtige* Perubalsam sey an sich specifisch leichter, als in früheren Zeiten, nicht stichhaltig ist.

Der echte schwere Balsam ist also noch im Handel, somit auch zu erlangen, „man weise nur den leichten ganz einfach zurück."

Indigofera tinctoria. Für das bekanntlich in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, verdünnten Säuren und Alkalien unlösliche *Indigblau* haben Aguiar & Bayer (Annal. der Ch. u. Pharm. CLVII, 366) in dem *Anilin* ein dasselbe unverändert und reichlich aufnehmendes Lösungsmittel entdeckt, wodurch es ihnen möglich wurde, diesen Körper eben so einfach wie leicht rein und schön krystallisirt aus dem gewöhnlichen Indigo

darzustellen, wie solches nach allen bekannten Methoden nur schwierig und unvollkommen zu erreichen war, namentlich durch Auflösen in Terpenthinöl oder Phenyl-Alkohol oder Kreosot, welche alle 3 in der Siedhitze nur sehr geringe Mengen aufnehmen und beim Erkalten wieder absetzen. Schwefelsäure löst zwar Indigblau, aber ohne Zersetzung ist dasselbe davon nicht wieder abzuscheiden. Durch Sublimation nach Fritzsche konnte man wohl Krystalle von Indigblau erzielen, aber nur unter Zersetzung eines grossen Theils davon und daher mit Zersetzungsproducten verunreinigt. Das beste Mittel war noch Essigsäure-Anhydrid, welches das Indigblau unverändert mit tief blauer Farbe auflöst und durch Wasser wieder abscheidet, aber nicht krystallisirt und wegen des Essigsäure-Anhydrids umständlich und kostbar. Aus einer Indigküpe erhält man das Indigblau auch nur schwierig einigermaassen rein.

Das Anilin ist dagegen billig im Handel zu haben, löst in der Siedhitze das Indigblau reichlich auf und setzt es in schönen Krystallen wieder ab. Man kocht daher den fein geriebenen Indigo des Handels, bis man eine intensiv blaue Flüssigkeit hat, welche noch heiss filtrirt und langsam erkalten gelassen wird, wobei das Indigblau allmälig daraus anschiesst, während das Anilin die fremden Körper aufgelöst behält und daher fast schwarz gefärbt erscheint. Der Indigo wird darauf noch so oft wiederholt mit neuem Anilin ausgekocht, als sich dieses dadurch noch blau färbt. Völlig chemisch rein wird das Indigblau, wenn man es mit dem Anilin nochmals umkrystallisirt, und die Krystalle nach dem Abfiltriren mit Alkohol nachwäscht.

Das so hergestellte reine Indigblau ist durch den Glanz und den kupferrothen Reflex seiner Krystalle einer der schönsten Körper.

Das angewandte Anilin wird durch Rectification wieder anwendbar erhalten werden können.

Uebrigens haben Aguiar & Bayer gefunden, dass das Indigblau (Indigotin) sowohl von Benzol und Chloroform als auch von Alkohol und Aether bei der Siedhitze in geringer Menge aufgelöst und beim Erkalten wieder abgesetzt wird.

Da der Indigo auch als Heilmittel in Gebrauch gezogen worden ist, so sollte man das daraus mit Anilin rein hergestellte Indigoblau dazu vorschreiben.

An diese Mittheilungen schliesst Wartha (Berichte der deutschen chem. Gesellsch. zu Berlin IV, 334) seine Beobachtungen über die Löslichkeit des Indigblaus in venetianischem Terpenthin, Paraffin, Petroleum, Wallrath, Stearinsäure und Chloroform in der Siedhitze und die Wiederabscheidung aus denselben beim Erkalten.

Der *venetianische Terpenthin* löst heiss reichlich Indiglau mit intensiv blauer Farbe auf und setzt beim Erkalten dasselbe in schön glänzenden blauen Tafeln mit Kupferreflex ab, die mit Alkohol oder Aether leicht von anhängendem Terpenthin befreit werden können. Ebensogut kann man *Paraffin* anwenden, worin sich das Indigblau mit prächtig rother Farbe löst, und die beim Erkalten sich ausscheidenden langen und oft rosettenförmig gruppirten

Nadeln haben nach dem Reinigen von Paraffin durch Benzol das Ansehen des sublimirten Indigos. Der *Wallrath* und das *Petroleum* lösen das Indiglau mit carminrother und die *Stearinsäure* mit blauer Farbe auf, und können sie eben so gut, wie Paraffin, zum Reinigen und Krystallisiren des Indigblaus angewandt werden.

Zwischen dem spec. Gewicht und dem Gehalt an Farbstoff des *Indigos* hat ferner Leuchs (Journ. f. pract. Ch. N. F. IV, 348) Beziehungen nachgewiesen, zufolge welcher die Güte des Indigos durch sein spec. Gew. annähernd und für technische Zwecke vielleicht genügend erkannt werden kann. Derselbe hat 30 verschiedene Indigoproben einerseits genau auf ihr spec. Gewicht geprüft und anderseits den Gehalt an Indigblau darin nach der von ihm im Jahresberichte für 1868 S. 147 mitgetheilten Methode analytisch bestimmt. Die Resultate weist die folgende Uebersicht aus:

Spec. Gew.	Procente.	Spec. Gew.	Procente.	Spec. Gew.	Procente.
1,330	56,6	1,359	54,5	1,351	47
1,300	56	1,342	53	1,365	46,5
1,332	56	1,363	53	1,363	46,5
1,358	56	1,345	53	1,381	44
1,300	56	1,379	52	1,384	43
1,300	55	1,353	50	1,412	40
1,359	55	1,385	49,5	1,432	39
1,321	55	1,371	49	1,437	37
1,347	55	1,371	48	1,445	30,5
1,328	54,5	1,373	48	1,575	27

Man ersieht also daraus, dass das spec. Gewicht ziemlich in dem Maasse steigt, wie der Indigo ärmer an Indigblau ist.

b. Pharmacognosie des Thierreichs.

Classis: **Mammalia.**

Ordo: Bisulca s. Ruminantia.

Moschus moschiferus. Die bisher nicht ohne Grund festgehaltene Regel, den *Bisam* nur in vesicis einzukaufen und ihn selbst auszumachen, um ihn echt zu erhalten, erklärt Rump (Ueber die Eigenschaften und Kennzeichen eines guten und echten tonquinischen Moschus. Hannover 1871) für überlebt und nicht mehr begründet. Nach ihm kommt fast kein Beutel mehr in den Handel, der nicht irgend einer Behandlung unterworfen worden, sey es, um einen Theil des Bisams herauszunehmen, in Folge dessen der Käufer für sein Geld im Gewicht relativ weniger Bisam erhält, oder um den herausgenommenen Bisam durch fremde Substanzen zu ergänzen, oder auch um den gesammten Bisam in den Beuteln gegen

nur fremde Stoffe auszuwechseln. Nach Rump scheint ein derartiger Betrug nur in den Exportplätzen geübt zu werden, indem dazu nur die frische Haut die nöthige Dehnbarkeit besitze, um die fremden Stoffe durch die bekannte Oeffnung der Beutel einbringen zu können, nicht aber mehr bei den mumienartig aufgetrockneten Beuteln. Nun dürfte in London wohl noch eine vierte Art der Verfälschung hinzukommen, indem man auf sehr geschickte Weise die Beutel öffnet, den ganzen Bisam ausschüttet, eine ganz fremde Masse hineinbringt und die gemachte Oeffnung wieder schliesst.

Rump hat es nicht der Mühe werth gehalten, die fremden Substanzen genau auf ihre Natur zu prüfen, welche man in die Beutel zum theilweisen oder ganzen Auswechseln des Bisams einbringt, weil man den Betrug schon daran erkenne, dass dabei stets das Hauptkriterium eines guten Bisams verloren gehe, welches darin bestehe, dass derselbe dann nicht die ihn so sehr characterisirenden grösseren und kleineren Kugeln bilde, die man nicht nachkünsteln zu können scheine, während der *cabardinische Bisam* stets eine salbenartige oder im trocknen Zustande compacte Masse vorstelle. Ein gefälschter Bisam in den Beuteln soll sich gleichmässig krümelig trocken oder compact schmierig, oder mehr oder weniger trocken zeigen, häufig einen weissen salzartigen Beschlag darbieten und manchmal auch übel, urinös oder ammoniakalisch riechen.

In Folge der Auswechselung des Bisams in den Beuteln gegen fremde Substanzen kommt nun mehr *Moschus ex vesicis* in den Handel, und ist derselbe schon aus dem Grunde weniger der Verfälschung unterworfen, dass er doppelt so hoch bezahlt wird, wie der Moschus in vesicis, und Rump sucht selbst nachzuweisen, dass der aus frischen Beuteln genommene Bisam kräftiger ist, als wenn man ihn in den Beuteln und mehr oder weniger darin mit denselben austrocknen lasse, ohne ihn zu verfälschen. Rump hält es nämlich für ausgemacht, dass auf dem riechenden Princip (dem Inbegriff flüchtiger Bestandtheile) die ganze Eigenthümlichkeit des Bisams beruhe. Nachdem er dann die wohlbekannten Resultate der 1803 von Thiemann ausgeführten Analyse des Bisams in Erinnerung gebracht, theilt er Versuche mit, woraus er folgert, dass das riechende Princip aus *kohlensaurem Ammoniak*, einem *eigenthümlichen neutralen ätherischen Oele* und aus einer Spur von *Buttersäure* oder einer ähnlichen Säure bestehe.

Er unterwarf nämlich 2 Grammen von dem Moschus ex vesicis mit Wasser einer 2stündigen Destillation (worauf der Rückstand noch nicht den Bisamgeruch völlig verloren hatte), und bedurfte das dabei sorgfältig condensirte Destillat so viel Phosphorsäure zur Neutralisirung, dass daraus für den Bisam sich ein Gehalt von 8 Procent kohlensaurem Ammoniak berechnet (Thiemann hatte 9 Procent Ammoniak gefunden). Propylamin war in dem Destillat nicht zu erkennen.

Das mit Phosphorsäure neutralisirte Destillat wurde nun mit Phosphorsäure gehörig übersättigt und rectificirt, wobei das über-

gehende Wasser deutlich Tröpfchen von dem ätherischen Oel zeigte, die aber nicht so viel betrugen, um abgenommen werden zu können, und die Menge der Buttersäure war so gering, dass die durch sie bedingte saure Reaction des Destillats durch 3 Tropfen Kalilauge ganz aufgehoben wurde.

Das *ätherische Oel* war farblos, leichter als Wasser, darin nur wenig löslich und enthielt ein wenig Stearopten. Es roch wie der feinste Bisam, und der Geruch desselben haftete eben so an Kleidungsstücken etc., wie bekanntlich der von dem Bisam selbst. Ueber die bekannte schwere Zerstörbarkeit dieses Oels und demzufolge des merkwürdig andauernden sogenannten Bisamgeruchs hat Rump dann noch einige Versuche, Betrachtungen und Vergleiche mit anderen ähnlich andauernd riechenden Gegenständen angestellt, ohne klare Resultate darüber zu erzielen.

Hiermit betrachtet Rump es als erwiesen, dass in der Annahme, echter Bisam sey nur in den Beuteln zu beziehen, so lange nur ein unbegründetes Vorurtheil bestehe, als die gegenwärtige Quelle eines unverfälschten Moschus ex vesicis anhalte, deren Dauer aber von guten Droguisten abhänge, welche jede verdächtige Waare zurückwiesen.

Zur Constatirung der Echtheit und Güte den tonquinischen Bisams führt Rump dann noch Folgendes an:

Er bildet nie eine salbenartige Masse und kann daher auch nie von diesem Zustande in einen zusammenhängenden mehr oder weniger trocknen Kuchen übergehen, wie der cabardinische Bisam. Er besteht vielmehr aus linsen- bis erbsengrossen und noch grösseren Klümpchen von dunkler, fast schwarzbrauner Farbe, die sich weich anfühlen, mit einem Messer sich scharf und leicht durchschneiden lassen, und mit einer zarten Haut durchsetzt sind, die beim Auflösen in Wasser zurückbleibt. Wahrscheinlich betrifft diese Haut sogenannte Epithelialzellen, an denen die Bisammaterie sich ausgeschieden hat, und die allmälig abgestossen werden. Durch die Bewegung des Thiers ballen sie sich dann zu länglichen oder runden Klümpchen zusammen. Hat man hierauf Acht und solchen Bisam unter Händen gehabt, so ist man vor aller Verfälschung sicher. Spelzen von kleinen Gräsern und Haare laufen stets mit unter. Der Geruch ist, wie man sagt, fein (worüber jedoch nicht zu streiten ist) und nicht zu beschreiben, um so penetranter, je frischer der Bisam, und aus eingetrockneten Beuteln ist er milder. Seine Löslichkeit in Weingeist ist nicht gross, in Wasser zertheilt er sich und lässt Häute zurück, und um so weniger Rückstand, je vollständiger das kohlensaure Ammoniak darin noch enthalten ist.

Parfumeure ziehen den sogenannten *Assam-Bisam* vor: Die Beutel desselben sind flach und mit vieler Bauchhaut versehen, daher weniger ergiebig und sonst wenig begehrt.

Der *cabardinische Bisam* riecht widrig urinös, ist weich und salbenartig, trocknet aber zu einer festen Masse, findet daher wenig

Käufer, wird aber gewiss vielfach zum Versetzen des tonquinischen Bisams verwandt.

Rump züchtigt dann noch etwas die Pharmacognosten und Pharmacopoeen über ihre Beschreibungen des Bisams, unter anderem insbesondere wegen der Angabe, dass derselbe anfangs weich oder salbenartig sey und nachher fester etc. werde. Ref. will keineswegs in Abrede stellen, dass der *unverfälschte* Bisam in den exportirten Beuteln so beschaffen ist, wie ihn Rump beschreibt, dass er aber von dem Bisamthier schon so in Kugeln secernirt und in die Beutel eingespeichert werde, das will ihm doch nicht wahrscheinlich vorkommen.

Zur Aufnahme in die erwartete neue Reichs-Pharmacopoe empfiehlt er endlich für den Artikel Moschus die folgende Fassung:

„Secretum in folliculo proprio Moschi moschiferi, animalis in Asia viventis. Massa granulosa consistentiae pilularis nigro fusca e granulis constans, magnitudine usque ad lentis immo pisi, pinguiter nitens cultro faciliter dissicanda, in sectura opaca. In Aqua maxima ex parte dissolvenda membrana tenuia relinquens, solutio acidis effervescens. In Alkohole et in Aethere minus solubilis. Odoris peculiaris penetrantis, subammoniacalis, Kali hydrico contrita gas ammoniaci exhalans. A quisquiliis, pilis et frustulis singulis membrani separanda et in vasis bene clausis, sed non in forma pulveris asservanda. Sub nomine Moschi tonquinensis ex China affertur.“

Mit der Forderung, dass man den Bisam nicht zerrieben vorräthig halten soll, will Rump veranlassen, dass der Bisam in den gerölleartigen Klümpchen länger unverändert bleibe, und dass Visitatoren die Echtheit desselben durch diese Form leichter und sicherer zu beurtheilen im Stande sind.

Classis: Insecta.

Ordo: Hemiptera.

Coccus Cacti. Ueber die Zucht des *Cochenill-Insects* auf den canarischen Inseln sind vom Consul Gratton (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 268) sehr interessante Mittheilungen gemacht worden, deren specielle Vorlage aber hier zu weit führen würde.

Ordo: Coleoptera.

Lytta vesicatoria. Bei den *Canthariden* hat Neutwich (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XII, 353) die wichtige Entdeckung gemacht, dass sie erst dann blasenziehend wirken (oder, was wohl eben so viel sagen will, erst dann genügend Cantharidin gebildet enthalten), wenn sie völlig ausgewachsen und propagationsfähig geworden sind. Beim Einkauf haben wir daher junge und überhaupt noch nicht bis zu jenem Grade entwickelte Käfer zurückzuweisen, event. auszulesen, und nicht anzuwenden. Die öfter beklagte schwache Wirkung des Cantharidenpflasters mag wohl häufig genug sei-

nen Grund in der Anwendung von zu jungen Käfern gehabt haben (s. das folgende Referat über Rennard's Arbeit).

An die unter Dragendorff's Leitung mit dem Canthariden und dem Cantharidin von Bluhm (Jahresb. für 1865 S. 160 und für 1867 S. 304) sehr erfolgreich ausgeführten Untersuchungen schliessen sich neue, welche unter derselben Leitung von E. Rennard ausgeführt worden sind, und deren Resultate derselbe zur Abfassung der S. 5 sub Nr. 43 dieses Berichts aufgeführten Magister-Dissertation verwandt hat.

Im Wesentlichen waren diese neuen Versuche zunächst darauf gerichtet, den oder die flüchtigen Körper zu erforschen, welcher oder welche bei einer Destillation der Canthariden mit Wasser in das übergehende Wasser gelangen und diesem die giftigen Eigenschaften ertheilen, welche schon mehrseitig davon beobachtet worden waren, und welche Radecki (Jahresb. für 1866 S. 451) mit denen vom Cantharidin ganz übereinstimmend fand. Wiewohl nun daraus zu folgen schien, dass sich Cantharidin mit den Wasserdämpfen verflüchtigt habe, so bekam er doch aus dem Wasser einen Körper abgeschieden, der nicht blasenziehend wirkte und den er daher für einen anderen flüchtigen giftigen Bestandtheil der Canthariden hielt, ohne dessen Natur genügend aufzuklären. Nach den Versuchen von Rennard ist dieser giftige Körper nun doch wirklich Cantharidin, und folgt also daraus, dass das Cantharidin doch flüchtiger ist, wie Procter (Jahresb. für 1853 S. 70) gefunden zu haben angibt, und dass es sich selbst mit Wasserdämpfen verflüchtigt.

Der Nachweis des Cantharidins in dem über Canthariden abdestillirten Wasser geschah einerseits durch pharmacologische Prüfung der Wirkungen desselben und anderseits durch Ausschütteln des Destillats mit Aether, Verdunsten des Aethers und Prüfung des Rückstandes.

Neben dem Cantharidin führt das Wasser auch ein so flüchtiges Oel mit über, dass es sich schon beim Verdunsten des Aethers, womit das Cantharidin aus dem Destillat ausgeschüttelt worden war und der es neben demselben mit aufgenommen hatte, mit verflüchtigte. Die Menge desselben war aber so gering, um sie nicht weiter erforschen zu können. Uebrigens fand Rennard in alten Canthariden viel weniger von diesem Oel als in frischen, weil dasselbe beim Aufbewahren daraus abdunstet, daher auch die Canthariden dabei allmälig ihren bekannten eigenthümlichen Geruch einbüssen.

Aus den Versuchen von Bluhm folgte ferner, dass das Cantharidin in den Canthariden theils frei und theils an Basen gebunden ist, und dass nur das erstere freie durch Aether, Alkohol, Chloroform etc. daraus ausgezogen werden kann. Dieses Resultat hat nun auch Rennard dadurch bestätigt gefunden, dass 1) das mit dem Canthariden destillirte Wasser anfangs mehr Cantharidin enthält und der Gehalt in dem Maasse abnimmt, wie man die Destillation fortsetzt und dass 2) das mit Aether extrahirte Canthari-

den bei der Destillation mit Wasser kein Cantharidin abgeben, aber wohl, wenn man ihnen Schwefelsäure zusetzt und dadurch das Cantharidin frei macht.

Die Menge von dem Cantharidin, welche aus den Canthariden mit Wasserdämpfen übergeht, ist allerdings um Vieles geringer, als welche davon frei in denselben vorkommt, aber diesen Umstand sucht Rennard dadurch zu erklären, dass das Fett der Käfer das freie Cantharidin bald umschmelze und dasselbe dadurch dem Wasser zur Lösung und Mitführung unzugänglich mache.

Eben so geben *alte* Canthariden an das darüber abdestillirende Wasser ungleich weniger oder gar kein Cantharidin ab, welchen Umstand Rennard dadurch zu erklären sucht, dass sich das freie Cantharidin in den frischen Canthariden beim Aufbewahren mit den darin vorkommenden Basen (Jahresb. f. 1868 S. 164) allmälig vereinige und dadurch fixirt werde.

Rennard hat hieran noch die Resultate von Bestimmungen des *Gehalts* an Cantharidin in mehreren Arten von Canthariden, der *Krystallform*, der *Flüchtigkeit* und *Auflöslichkeit* des Cantharidins angeschlossen, welche von denen seiner Vorgänger mehrfach und zum Theil erheblich abweichen, und daher für die pharmaceutische Praxis eine wichtige Bedeutung haben.

Den *Gehalt* an Cantharidin ermittelte er im Wesentlichen nach dem Verfahren von Bluhm und änderte er dasselbe nur dahin ab, dass er die mit Magnesia eingetrocknete Masse erst mit Chloroform durchtränkte und dann mit Schwefelsäure und Aether weiter behandelte. Zur völligen Ausschüttelung der Masse gebraucht man 3 bis 4 Mal so viel Aether als Canthariden angewandt wurden. Dabei bekam er in Procenten aus

Canthariden	von	Kursk (schlecht, Alter unbekannt)	0,380
„	„	Tula (besser, Alter unbekannt)	0,431
„	„	Heidelberg (1 Jahr alt)	0,439
„	„	Rommi (etwa 8 Monate alt)	0,570,

mithin viel mehr, wie Bluhm, was er aus der Durchtränkung mit Chloroform erklärt, dagegen etwa eben so viel, wie Warner, Mortreux und Fumouze (Jahresb. f. 1856 S. 73; f. 1859 S. 74; f. 1864 S. 197 und f. 1867 S. 304), so dass man nun wohl annehmen kann, dass die besten Canthariden 0,5 Procent Cantharidin enthalten und ausgeben, wenn man sie nach dem nun wohl vortheilhaftesten Verfahren von Rennard behandelt. Dieses Maximum der Ausbeute ist aber nicht bloss abhängig von der Extractionsweise, sondern wesentlich auch von der Dauer der Aufbewahrung und vor allem von dem Entwickelungsgrade der Käfer selbst: mit der Zeit der Aufbewahrung nimmt der Gehalt langsam ab (wir dürfen sie also nicht zu alt werden lassen) und was den Entwickelungsgrad derselben anbetrifft, so finden die oben angegebenen Erfahrungen von Neutwich (welche Rennard nicht anführt und auch noch nicht kennen konnte) durch Rennard's Versuche ihre volle Bestätigung, indem derselbe fand, dass in 60 bis 70 Stück kleiner, brauner, etwa 1 Linie langer Canthariden noch gar kein

Cantharidin aufzufinden war (je mehr also solcher junger Käfer zwischen den ausgewachsenen vorkommen, desto weniger Cantharidin liefern die käuflichen Canthariden, und sind mithin nur ausgewachsene Canthariden zu pharmaceutischer Verwendung auszuwählen).

Die *Krystallform* des Cantharidins war schon früher von Marignac beschrieben worden. Rennard führt die Angaben desselben darüber vor und schliesst einige vom Prof. Grewingk erkannte Berichtigungen derselben daran.

Die *Flüchtigkeit* des Cantharidins anlangend, so fand Rennard dieselbe, entgegen Procter, so erheblich, dass 0,2864 Grammen davon bei +100° nach einer Stunde 0,001 und nach zwei Stunden 0,0021 Grammen, mithin 0,88 Procent an Gewicht verloren hatten.

Bei einem zweiten Versuch derselben Art verloren 0,0943 Grammen in der ersten Stunde 0,0014 und in der zweiten Stunde wieder 0,0011 Grammen, in 2 Stunden also zusammen 2,66 Procent am Gewichte.

Als er ferner das Cantharidin aus einer Lösung mit Kalilauge durch Salzsäure ausgefällt, ausgewaschen und unter der Luftpumpe bei +100° getrocknet hatte, verloren 0,199 Grammen des nun sandartig körnigen Cantharidins bei +100° in der ersten Stunde 0,003, in der zweiten 0,0011 und in der dritten 0,001 Grammen am Gewicht, folglich in den 3 Stunden zusammen 2,63 Procent.

Von einem aus Wasser krystallisirten, dann in Chloroform gelösten, daraus durch Verdunsten zurückgebliebenen und dann bei +70° in einer Luftpumpe getrockneten Cantharidin verloren 0,0938 Grammen 0,0007 in 1 Stunde bei +85°, darauf bei +100° in der zweiten Stunde 0,0037, dann bei + 110° in 1½ Stunden 0,0122 und endlich bei +112° in 2 Stunden 0,0113 Grammen, zusammen also in 5½ Stunden 32,91 Procent.

Von einem in Salzsäure gelösten, mit Chloroform daraus ausgeschüttelten, beim Verdunsten desselben zurückgebliebenen und getrockneten Cantharidin verloren 0,0305 Grammen bei +105° während einer Stunde 0,006 Grammen, mithin 19,67 Procent.

Die Flüchtigkeit zeigt sich also je nach dem Zustande, worin das Cantharidin aus verschiedenen Lösungsmitteln erhalten wird, etwas verschieden. Aber wenn sich hiernach das Cantharidin selbst schon etwas bei +85° verflüchtigt, so ist es ganz natürlich, dass es beim Destilliren der Canthariden mit Wasserdämpfen übergeht, mit denen bekanntlich ja noch viel feuerbeständigere Körper überdestillirt erhalten werden können.

Rennard hat auch gefunden, dass das Cantharidin selbst aus einer Lösung in Chloroform beim Destilliren bei +60° in nachweisbarer Menge mit übergeht, indem dieselbe dann beim freiwilligen Verdunsten des überdestillirten Chloroforms zurückbleibt (hat demnach das Cantharidin eine solche Tension, so dürfen wir auch bei der Bereitung des Cantharidenpflasters das Cantharidenpulver mit dem Fett nicht zu stark, wenigstens nicht über +60° hinaus

erhitzen, wiewohl hierbei das Cantharidin durch die Umhüllung mit dem Fett keine erhebliche Verflüchtigung erfahren dürfte).

Die *Löslichkeit* des Cantharidins fand Rennard ebenfalls viel grösser wie sein Vorgänger.

Während Procter etc. das Cantharidin sowohl in kaltem als auch siedendem *Wasser* ganz unlöslich fanden, zeigt Rennard, dass *kaltes* Wasser 0,0184 bis 0,0185 Procent seines Gewichts vom Cantharidin auflösen kann, dass über Cantharidin abdestillirtes Wasser selbst 0,15 Procent aufgelöst enthält, und dass *siedendes* Wasser 0,29 bis 0,297 Procent aufzunehmen vermag.

Vom *Alkohol* bedarf das Cantharidin je nach der Stärke und Temperatur verschiedene Mengen: 100 Theile eines 99procentigen Alkohols lösen *siedend* heiss 2,03 bis 2,168 Theile auf, *kalt* dagegen nur 0,1033 bis 0,1053 Theile auf, während 100 Theile eines 85procentigen Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur je nach der Behandlungsweise 0,65 bis 0,862 Theile Cantharidin aufnehmen.

Vom *Benzin* lösen 100 Theile in der *Siedhitze* 3,38 und in der *Kälte* nur 0,51 Theile Cantharidin auf.

Von *Salzsäure* von 1,17 spec. Gewicht lösen 100 Theile in der *Siedhitze* 0,3 und in der *Kälte* nur 0,137 Theile Cantharidin auf, und von einer Mischung von 1 Theil *Schwefelsäure* mit 5 Theilen Wasser lösen 100 Theile 0,12 Theile auf.

Den Grad der Löslichkeit des Cantharidins in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen hat Rennard nicht nachgewiesen, und dürften daher die bisherigen Angaben darüber, wenigstens von Procter, auch wohl noch mit Vorsicht angenommen werden müssen.

Cooke (Pharmac Journ. and Transact. 3 Ser. II, 101; 141; 181; 261; 321; 423; 503; 521 etc.) hat sämmtliche blasenziehende (Cantharidin enthaltende) Käfer nach den verschiedenen Theilen der Welt geordnet, naturhistorisch abgehandelt und im Holzschnitt bildlich vorgestellt. Ref. kann hier nur auf die eben so umfassende wie interessante Arbeit hinweisen.

Melolontha vulgaris. In dem gemeinen *Maikäfer* hat Schreiner (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin IV, 763) einen neuen Körper gefunden und

Melolonthin genannt. Derselbe wird daraus erhalten, wenn man die Thiere zerquetscht, mit Wasser auszieht, den Auszug erhitzt, das dabei erzeugte Coagulum abfiltrirt, das Filtrat angemessen verdunstet, nun mit Bleiessig ausfällt, den Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, filtrirt und auf ein kleines Volum verdunstet. Es scheiden sich dann harnsaure Salze daraus ab, die man wegfiltrirt, und aus dem nun bis zur Syrupconsistenz verdunsteten Liquidum scheiden sich langsam kugelige Formen von Leucin und nadelförmige Krystalle von dem Melolonthin ab, von welchen beiden die abgeschiedene Mutterlauge nach weiterem Verdunsten noch mehr liefert. Werden beide Krystallisationen gesammelt, vereinigt, mit vielem 80procentigen und

darauf noch einmal mit 70procentigen Alkohol gekocht, so bleibt das Melolonthin in Gestalt von weissen, aus höchst feinen mikroscopischen Nadeln bestehenden Flocken zurück, während sich das Leucin und eine kleine Menge des Melolonthins auflöst, welches letztere sich beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung wieder abscheidet. Das gesammelte Melolonthin wird zur endlichen Reinigung aus heissem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniakliquor zugesetzt worden, krystallisiren gelassen. — 30 Pfund der Käfer geben nur 1,56 Grammen.

Das reine Melolonthin bildet dann völlig farblose und prachtvoll seideglänzende, geruch- und geschmacklose, harte und zwischen den Zähnen knirschende, rhombisch tafelförmige Krystalle, die sich zu einem schweren Pulver zerreiben lassen, und bei +100° nichts an Gewicht verlieren. Sie lösen sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, wenig in Weingeist, und gar nicht in absolutem Alkohol und in Aether; dagegen lösen sie sich leicht in Wasser, dem etwas Ammoniak zugesetzt worden, sowie in Kali, Natron, kohlensaurem Natron, kohlensaurem Ammoniak, in Weinsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, aber schwer in Essigsäure. Die Lösung in Wasser reagirt neutral, und kocht man die Lösung in Kalilauge mit Bleioxyd, so erzeugt sich reichlich Schwefelblei. Erhitzt man sie mit Natronlauge auf einem Silberblech, so bildet sich auf diesem Schwefelsilber. Werden die Krystalle auf einem Platinblech erhitzt, so decrepitiren sie, und erhitzt man das Pulver derselben darauf, so wird dasselbe ohne zu schmelzen, aber mit dem characteristischen Geruch nach verbrennendem Horn zerstört.

Zwei Elementar-Analysen dieses Körpers gaben übereinstimmende Resultate, welche der dafür berechneten Formel $C^{10}H^{24}N^{2}S^{2}O^{6}$ gut entsprechen.

Ordo: Hymenoptera.

Apis mellifica. Auf gerichtliche Requisition hatte Mirus (Archiv der Pharmac. CXCVI, 176) Veranlassung, einen Brei zu untersuchen, der sich in der Nähe der Bienenstöcke eines Bienenzüchters ausgestellt fand, dessen Bienen massenhaft gestorben waren, und von dem vermuthet wurde, dass er zu diesem Endzweck von dem Nachbar absichtlich dahin gestellt worden sey. Mirus fand nun, dass der Brei eine Mischung von Honig und vieler Hefe war. Da es ihm weiter noch nachzuweisen gelang, dass die gestorbenen Bienen davon gefressen hatten, entscheidet er sich dahin, dass die Hefe für Bienen nicht bloss als ein Purgirmittel, sondern auch dadurch als ein Gift anzusehen sey, dass sie in den Magen derselben eine Gährung hervorbringe. In Folge dessen wurde der Angeklagte zu 14tägiger Gefängniss- und zu einer erheblichen Geldstrafe verurtheilt. Das Speciellere darüber muss in der Abhandlung nachgelesen werden.

Classis: Phytozoa.

Spongia officinalis. Zum *Bleichen der Schwämme* wird in dem „Chicago Parmacist IV, 20“ die folgende Behandlung derselben mitgetheilt:

Man macerirt sie zunächst in mit 1½ Theilen Wasser verdünnter Salzsäure, bis diese daraus keine Kohlensäure mehr entwickelt, wäscht sie dann mit Wasser völlig aus, legt sie nun in ein Bad, welches aus 2 Theilen unterschwefligsaurem Natron, 12 Theilen Wasser und 2 Theilen Salzsäure hergestellt worden, drückt sie nach Entfärbung aus, taucht sie nun in Glycerin und presst sie nochmals gut, um den Ueberschuss an Flüssigkeit daraus zu entfernen. Der Schwamm hat dann seine Elasticität beibehalten und kann zu Matratzen, Kissen und anderen Polsterungen angewandt werden, wozu er sehr beliebt geworden. Für solche Zwecke dürfte der nicht gebleichte Schwamm aber doch wohl eben so gut benutzt werden können.

c. Pharmacognosie des Mineralreichs.

Succinum. Unter den Bernsteinsammlern an den Preussischen Ostseeküsten herrscht schon lange die Sage, dass es auch weichen oder, wie sie sich ausdrücken, *Unreifen Bernstein* gebe, der wahrscheinlich früher beobachtet worden, aber nachher nicht wieder, so dass man die Existenz desselben bezweifelte, bis Sammler vor etwa 2 Jahren ein halbfaust grosses Stück von einem fossilen Harz auffanden, welches man als einen solchen Bernstein betrachtete, was aber nach einer Untersuchung und Beschreibung von Spirgatis (Buchn. N. Repertorium XX, 321) kein eigentlicher Bernstein ist, daher es derselbe auch „ein fossiles vielleicht der Bernsteinflora angehöriges Harz“ nennt.

Das Stück ist dem Krantzit ähnlich und wie dieser in dickeren Stücken grünlich und in dünneren hell honiggelb. Die äussere Rinde ist dünn, braunroth bis gelblichweiss, undurchsichtig und spröde, die davon eingeschlossene Masse dagegen so weich, cohärent und elastisch, dass man sie leicht mit einer Scheere zerschneiden kann und Eindrücke wieder verschwinden. Dieselbe ist ferner geruchlos, erhärtet allmälig in der Luft und hat 0,934 spec. Gewicht. Von Kalilauge, Weingeist und Terpenthinöl wird sie nicht afficirt, aber in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Steinöl quellt sie auf, ohne dass sich etwas darin löst. Benzol und Aether nehmen Spuren von einem flüchtigen Oel und der letztere auch eine geringe Menge von Harz daraus auf. Durch Schwefelsäure wird sie verkohlt. Bei +100° wird sie allmälig spröde, dunkler und durch aufgenommenen Sauerstoff schwerer, aber erst über +300° beginnt sie zu schmelzen und sich darauf unter Entwickelung von

Brenzöl und Zurücklassung von Kohle zu zersetzen. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt sie mit sehr leuchtender und russender Flamme, wobei nur 0,33 Proc. Asche zurückblieben.

Bernsteinsäure und Schwefel konnten in dieser Harzmasse nicht aufgefunden werden, aber es zeigte sich darin eine sehr geringe und daher wohl nur zufällige Menge von Stickstoff, und es wurden davon abgesehen bei der Elementar-Analyse Resultate erhalten, die sehr gut der Formel $C^{10}H^{62}O$ entsprechen. Spirgatis folgert daraus gewiss ganz richtig, dass aus dieser Harzmasse bei ihrer weiteren Veränderung nie wahrer Bernstein hervorgehen könne.

d. Pharmacognostische Miscellen.

Reseda odorata. Nachdem Hirschberg die Beobachtung gemacht hatte, dass die frische *Wurzel* dieser Reseda-Art und der *Reseda Luteola* beim Zerkleinern einen deutlichen Meerrettig-Geruch entwickeln, hat Vollrath (Archiv der Pharmacie CXCVIII, 156) die Wurzel der Reseda odorata mit Wasser destillirt und dabei ein Oel erhalten, welches in der That wahres *Schwefelcyanallyl* oder *Senföl* war, und halte ich es nicht für nöthig, die Beweise dafür hier vorzulegen.

Gardenia florida. Die Früchte dieser Rubiacee, die sogenannten *chinesischen Gelbbeeren* sind von Vogl (Lotos XXI, 182) genau beschrieben worden. Dieselben sind etwa 4 Centimeter lang, 12 Millimeter dick, länglich stumpf 4- oder 6-seitig durch 6 schmale Längsflügel, oben vom 4- bis 5-theiligen Kelch gekrönt, unten in einen ziemlich kurzen Stiel verschmälert. Innerhalb des glänzend rothbraunen bis schwärzlichbraunen dünnen und zerbrechlichen Gehäuses finden sich zahlreiche flach-eiförmige und etwa 4 Millimeter lange Samen dicht an einander gedrängt und in die orangegelbe verschrumpfte, in Wasser pulpös anschwellende Masse der Samenträger eingelagert. Die dunkel rothbraune feingrubig punktirte Samenhaut umschliesst ein hornartiges Eiweiss mit mittelständigem Keim. Der Geruch der geöffneten und mit Wasser angefeuchteten Frucht erinnert entschieden an Safran, ist jedoch weniger angenehm. Der Geschmack ist ekelhaft bitterlich, etwas gewürzhaft, und beim Kauen färben die Früchte den Speichel gelb.

Das Fruchtgehäuse zeigt unter der von einer mässig dicken Cuticula überzogenen Oberhaut aus derbwandigen, von der Fläche gesehen, ziemlich regelmässig polygonalen Zellen, ein zusammen geschrumpftes Parenchym, dessen Elemente von aussen nach innen an Grösse zunehmen, deren farblose, in Wasser stark aufquellende Membranen nur spärlichen, formlosen, in Wasser mit gelber Farbe sich lösenden Inhalt besitzen. Die inneren Partieen der Fruchthaut werden von Gefässbündel durchsetzt, von denen jedes im vorderen Theile eine mehr oder weniger starke Gruppe von vollkom-

men verdickten, geschichteten und von Porenkanälen durchsetzten, stabförmigen Bastzellen, im hinteren Theile ein Bündel enger abrollbarer Spiralgefässe und in der Mitte eine ansehnliche Schicht sehr feiner Cambiumzellen besitzt. Die innersten Gewebsschichten des Fruchtgehäuses sind sehr reich an grossen Krystalldrusen von oxalsaurem Kalk. Die Samenträger bestehen aus einem lockeren Gewebe, gebildet aus dünnwandigen rundlichen oder schlauchförmigen Zellen und durchsetzt von engen Gefässbündeln. Die Parenchymzellen enthalten neben Fett sehr reichlich gelben Farbstoff und zahlreiche Drusen von oxalsaurer Kalkerde. Die Samenhaut besitzt ein ganz eigenthümliches Epithel aus sehr grossen (0,3 bis 0,4 MM. langen und 0,16 MM. breiten), von der Fläche gesehen pentagonalen oder hexagonalen Zellen. Ihre Aussenwand sowie die Seitenwände in ihren äusseren Partieen sind ganz dünn, braunroth, die innere Wand sowie die inneren Partieen der Seitenwände sehr stark verdickt, von groben Porenkanälen durchsetzt, blass citronengelb. Die Zellen selbst sind inhaltsleer und im trockenen Zustande ihre dünnen Aussen- und Innenwände ganz in die Zellenhöhlung eingesunken, so dass an nicht hinreichend aufgequollenen Schnitten bloss die Stellen, wo 3 oder 4 Zellen zusammenstossen, gleich pyramidalen Strebepfeilern nach aussen hervorragen. Werden dünne Schnitte in Wasser, dem etwas Aetzkali zugesetzt ist, erwärmt, so treten erst die Verhältnisse deutlich hervor. Auf das Epithel folgt noch eine schmale hellgelbe Schicht aus zusammengefallenen und zusammengepressten, inhaltsleeren, sehr dünnwandigen Zellen. Das Endosperm besteht aus einem Parenchym von polyedrischen, derbwandigen, farblosen Zellen, welche neben etwas Farbstoff, Stärke und Proteinstoffen reichlich Fett enthalten. Das viel zartere Gewebe des Keims führt keine Stärke. — Der gelbe, in Wasser, Alkohol und Alkalien leicht lösliche Farbstoff ist im Gewebe der Samenträger am reichlichsten enthalten, dagegen in der Fruchthaut und in den Samen nur spärlich. Jede Frucht wägt etwa 1 Gramm, und Alkohol zieht aus den Früchten 32,7 Procent Farbstoff aus.

Diese Früchte sind bekanntlich dadurch interessant, dass der gelbe Farbstoff in denselben mit dem

Crocin im Safran übereinstimmen soll, worüber im Jahresberichte für 1862 S. 11 und für 1856 S. 74 ein Weiteres zu lesen ist.

Rinden. Eine Reihe von 35 verschiedenen Rinden ist von Vogl (Zeitschr. des Oesterr. Apothekervereins IX, 750—756; 773—783 und 797—800) pharmacognostisch und histologisch untersucht und characterisirt worden. Die Resultate von officinellen und sonst für uns eine pharmaceutische Bedeutung habenden Rinden sind im Vorhergehenden ausführlich referirt worden, und von den übrigen wird hier bis auf Weiteres ein Nachweiss der ausserdem noch untersuchten Rinden genügen. Sie sind nämlich

1) Cortex Casuarinae muricatae.
2) Cortex Agathophylli aromatici.

3) Cortex Ochrosiae borbonicae.
4) Cortex Plumierae Agoniadae (Jahresb. f. 1870 S. 96).
5) Cortex Imbricariae maximae.
6) Cortex Massarandubae (Jahresb. f. 1866 S. 166).
7) Cortex Weinmanniae.
8) Cortex Guatteriae.
9) Cortex Luheae grandiflorae.
10) Cortex Sapii Aucuparii.
11) Cortex Schmiedeliae integrifoliae.
12) Cortex Ilicis guyanensis.
13) Cortex Schini moleoidis.
14) Cortex Terminaliae coriaceae.
15) Cortex Lawsoniae albae.
16) Cortex Bertholletiae excelsae.
17) Cortex Psidii pyriferi.
18) Cortex Pruni brasilensis (Jahresb. f. 1865 S. 80).
19) Cortex Caesalpiniae echinatae.
20) Cortex Garapae (Pauletiae glaucescentis).
21) Cortex Inga Assu (von einer Acacia oder Mimosa).

Die untersuchten Rinden gehören meist der Sammlung des Oesterreichischen Apothekervereins an, und einige derselben bekam Vogl von Prof. Wiesner zur Verfügung.

Kali-Kutki der Eingebornen des nördlichen Indiens ist seither für Helleborus niger gehalten worden, aber Cooke (Pharmac. Journ. and Transact 3 Ser. I, 502) zeigt nun, dass dieses Volksmittel das Rhizom von

Pricorhiza Kurroa Royle ist. Er hat dieselbe genau beschrieben, auch im Holzschnitt versinnlicht und ihre zahlreichen Synonyme aufgeführt. Die Pflanze gehört in die Familie der Veroniceen. Bis auf Weiteres weise ich hier darauf hin.

Kafur-Kachri s. *Kapur-Kachri* auf indischen Bazaren und von der indischen Pharmacopoe aufgenommen ist das zu platten runden Querscheiben zerschnittene Rhizom von

Hedychium spicatum Smith aus der Familie der Amomeen. Cooke (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 603) hat diese Querscheiben characterisirt, im Holzschnitt vorgestellt und insbesondere die darin reichlich vorhandene Stärke beschrieben und abgebildet. Diese Stärke ist dadurch ganz eigenthümlich, dass sie theils längliche Körner ohne bemerkbare Centralhöhle, meist aber eiförmige Körner mit einer Centralhöhle bildet, welche ganz in der Spitze des dünneren Endes der Körner belegen ist. Es will fast scheinen, wie wenn diese Drogue die

Radix Martelli betrifft, welche vor mehreren Jahren einmal nach Hamburg gekommen war. Unter den aufgeführten Synonymen befindet sich jedoch nicht das Wort „Martelli."

Cundurango s. *Conduranga*. Unter diesem Namen ist eine neue Drogue als Specificum gegen Krebs, Blutschwamm und con-

stitutionelle Syphilis in Aussicht gestellt und hat sie daher bei den ersten Nachrichten darüber, besonders in Amerika unter den Aerzten grosse Aufmerksamkeit erregt.

Zunächst bekam davon Flores, der Gesandte von Ecuader in Washington eine Portion davon mit Zeugnissen der Doctoren Caesares und Eguigureu in Loxa über die Wirksamkeit begleitet, die wiederum von dem amerikanischen Gesandten Rumsey Wing in Ecuador mit dem Bemerken attestirt worden waren, dass das Mittel einen Strauch betreffe, der in der Provinz Loxa von Ecuador wachse, dass die Früchte desselben den Eingebornen als Gift bekannt seyen, dass diese aber die Rinde und Blätter davon für die erwähnten Heilzwecke verwendeten.

Von Fish, dem Secretair der vereinigten Staaten, dem die genannte Sendung von Flores zugestellt worden war, um dieselbe medicinisch und chemisch approbiren zu lassen, erhielt nun Antisell (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 289) etwa $1^1/_4$ Pfund von der Drogue zur Beschreibung und chemischen Prüfung mitgetheilt, welche aus dem Stamm und Zweigen, anscheinend von einem Strauch, bestanden, aber ohne Wurzel, Blätter und Blüthen, so dass eine botanische Bestimmung damit nicht zu erreichen war.

Der *Stamm* war holzig, aussen auf der Rinde durch Flechten etc. grünlich oder aschgrau. Die *Zweige* waren etwa $^1/_2$ Zoll oder wenig darüber im Durchmesser dick. Das eingeschlossene *Holz* ist spröde, auf dem Bruch eben, fast geschmacklos und beim Kauen nur schwach aromatisch und bitterlich schmeckend. Die *Rinde* ist auf der Oberfläche grau, in Folge des Trocknens schwach längsfurchig. Die Dicke der Rinde nimmt mit der Stärke der Zweige so zu, dass sie von den dickeren über die Hälfte an Gewicht beträgt, von den dünneren aber weniger. Beim Abbrechen oder Zerstampfen der Zweige löst sich die Rinde leicht vom Holz ab. Die Rinde schmeckt erwärmend aromatisch, campherähnlich und bitter, ähnlich einer älteren Cascarilla. Unter einem Mikroscop unterscheidet man 3 Schichten in der Rinde: 1) die Cuticular- oder äusserste Schicht, welche bräunlich gefärbt ist, und Farbstoff und Tannin einschliesst; 2) die mittlere Schicht, welche aus holzigen Fasern und „dotted ducts" besteht und Harz führt, und 3) die innere Schicht von netzförmiger holziger Textur, mit eingelagerten Körnern von Stärke und Harz.

Nach einer Mittelzahl verhält sich im Gewicht die Rinde zum Holz wie 49,72 : 50,28. Die Rinde enthält ferner 8 Procent Wasser, liefert beim Verbrennen 12 Procent Asche und enthält folglich 80 Procent organischer Stoffe, bestehend wiederum aus:

Einer fetten, in Aether ganz und in starkem Alkohol nur partiell löslichen Materie	7,0
Gelbem in Alkohol löslichem Harz	2,7
Gummi und Glucose von der Stärke	5,0
Tannin, gelbem und braunem Farbstoff	12,6
Zellstoff, Lignin etc.	63,5
	80.

Eine krystallisirbare organische Base konnte eben so wenig, wie ätherisches Oel darin entdeckt werden.

Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 396) theilt mit, dass dem Dr. Scherzer in Wien ein Condurango-Präparat aus Panama avisirt sey, und dass dieses nach demselben die unter dem Namen *Guaco* seit längerer Zeit vorkommende Drogue betreffe, welche aus den Blättern der *Micania Guaco,* den Condurangostrauch durch Auskochen und Auspressen gewonnen werde (vrgl. Jahresb. f. 1868 S. 50). Hager ist dagegen der Ansicht, dass man dieses Präparat aus dem Rhizom einer *Miconia* (vielleicht M. staminea oder M. alata) in Südamerika bereite.

In der Pharmaceutischen Zeitung für 1871 Nr. 80 wird diesem Cundurango eine ähnliche Zukunft prophezeit, wie einst dem Lignum anacahuite von der Cordia Boissieri gegen Schwindsucht (Jahresb. für 1862 S. 30) erfahren hat. Aehnliche Ansichten werden aber auch schon in Nordamerika laut, wie im „Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 147" mitgetheilt wird, zufolge welcher Zeitschrift aber auch grosse Anstrengungen gemacht werden, um grössere Mengen von dieser Drogue aus Loxa für die medicinische Approbation zu acquiriren, bei welcher Gelegenheit wir dann auch wohl über die Abstammung derselben sichere Nachweisungen bekommen dürften.

In der „Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 842" wird eine Probe dieser Drogue, wie dieselbe auf dem Londoner Markt bereits angekommen und zum Ankauf (das Pfund zu 40 Schilling) ausgeboten ist, in folgender Art beschrieben:

Die Probe repräsentirt anscheinend ältere Ast- oder Stammrinden neben noch jungen Zweigrinden von sehr schwachem aromatisch-bitterem Geschmack. Die ersteren bilden rinnenförmige Stücke von 4 bis 6 Millimeter Dicke. Die Aussenfläche wird von einer braunen, mit zahlreichen Warzen bedeckten, Korkschicht gebildet und obwohl sie keineswegs spröde und rissig ist, so fehlt sie doch an den meisten Exemplaren. Nur an einer (jüngeren) Stammrinde finden sich noch Fragmente der silbergrauen Epidermis, unter welcher ein glatter nur weniger warziger und mit spärlichen Längsrissen durchsetzter Kork zu Tage tritt. Querrisse fehlen vollständig. An den vom Kork entblössten Rinden und Rindetheilen begegnen wir der hellen, bei den jüngeren Exemplaren mehr ins Gelb, bei den älteren mehr ins Grau übergehenden Farbe der Aussenrinde. Die Innenfläche der Rinde zeigt eine mehr schmutzig rothgelbe Farbe und deutliche Längsstreifung, die wohl in dem Verlaufe der Bastfasern ihre Erklärung finden dürfte. Der Bruch ist in den meisten Fällen eben, selten kurzsplittrig und niemals fasrig. Auf der Bruchfläche und deutlicher noch auf der Schnittfläche zeigt sich die helle, nur wenig gelblichgrau gefärbte Aussen- und Innenrinde von zahlreichen, in mehr oder weniger deutlich ausgesprochenen tangentialen Reihen gruppirten, intensiv orangerothen Punkten durchsetzt, die sich unter einem Mikroscope als Complexe von Steinzellen zu erkennen geben. Eine speciellere

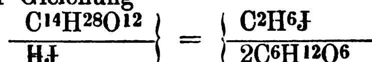
und mit einer aus Hamburg erwarteten Probe vergleichende Beschreibung wird in Aussicht gestellt.

Aus einem in Guayaquil erscheinenden Blatt „Los Andos“ theilt Hager (Pharm. Centralhalle XII, 446) mit, dass die Cundurango genannte Drogue eine kletternde und Milchsaft führende Staude betreffe, deren cylindrischer Stamm einen Durchmesser von 6 Zoll erreiche, welche in die Familie der Asclepiadeen gehöre und der Gattung *Periploca* nahe stehe. Die *Blätter* sollen einfach, 6 bis 8 Zoll lang und gegenständig seyn und sich seidenartig anfühlen lassen. Die Blüthen sollen den Lindenblüthen ähnlich seyn und die Frucht aus 2 länglichen Kapseln bestehen, welche zahlreiche ovale und schwärzliche Samen enthalten. Die Rinde an dem gelblichweissen Holzkörper soll grau und wenig fasrig seyn, aromatisch bitter schmecken und dem Copaivabalsam ähnlich riechen.

Nach Allem, was Ref. bis jetzt über diese neue Drogue erfahren hat, scheinen verschiedene Substanzen dafür vorgekommen zu seyn, und dürfte es daher räthlich seyn, nicht eher Anwendung davon zu machen, oder wenigstens nicht eher ein Urtheil über die Bedeutung derselben als Heilmittel zu fällen, als bis wir über deren Abstammung, Erkennung etc. sichere Kunde erhalten haben werden, um dem Arzt das echte Mittel zur Verfügung stellen zu können. Jene Kunde dürfte auch wohl nicht mehr lange auf sich warten lassen.

Caoutchouc von Borneo. In dieser Drogue hat Girard (Compt. rend. LXXIII, 426) eine neue süssschmeckende, mit dem Dambonit (Jahresb. für 1869 S. 169) in naher Beziehung stehende Substanz gefunden und

Bornesit genannt. Dieselbe ist nach der Formel $C^{14}H^{28}O^{12}$ zusammengesetzt, und spaltet sich beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung



$$\left.\frac{C^{14}H^{28}O^{12}}{HJ}\right\} = \left\{\frac{C^{2}H^{6}J}{2C^{6}H^{12}O^{6}}\right.$$

in 2 Atome Dambose und in 1 Atom Methyljodür. Ein Weiteres darüber gehört noch nicht hierher.

Polygonum Hydropiper. In dieser bekanntlich sehr scharf und bitter schmeckenden Polygonee hat Rademaker (Americ. Journ. of Pharmacy. 4 Ser. I, 490) einen neutralen unkrystallisirbaren *Bitterstoff* und eine

Polygonumsäure gefunden, welche mikroscopische und grün gefärbte Krystalle bildet, scharf und bitter schmeckt, Basen völlig sättigt und Salze damit bildet.

Betain $= C^{10}H^{22}NO^{4} = 2HO$. Diese im vorigen Jahresberichte S. 241 angeführte Base bereitet und verkauft Schering (Archiv der Pharmacie CXCVI, 248) in seiner Fabrik zu Berlin in grossen, sehr glänzenden, süsslich und kühlend schmeckenden Krystallen, welche an der Luft zerfliessen, sich also leicht lösen und in Lösung neutral reagiren, aber mit Säuren meist schön krystallisirende

Salze bilden. Bei +100° verlieren sie ihr Krystallwasser, blähen sich dann auf, wobei sie anfangs den Geruch nach Trimethylamin und dann nach verbrennendem Zucker entwickeln, mit Zurücklassung einer voluminösen Kohle. Beim Kochen mit Kalilauge entwickeln sie Trimethylamin. Schering glaubt, dass dasselbe wegen seiner Indifferenz im Organismus, worin es eine eigne Ausnahme von allen anderen Basen macht, wohl keine medicinische Bedeutung erlangen werde, dagegen wegen seiner chemischen Constitution aber wohl zu wissenschaftlichen chemischen Studien, namentlich zur künstlichen Herstellung von Alkaloiden eine besondere Wichtigkeit erlangen könnte.

II. Pharmacie.

A. Allgemeine Angelegenheiten.

Gewichte und Maasse. Von der Bayerschen Regierung sind folgende Abkürzungen beim Schreiben der metrischen Gewichte und Maasse vorgeschlagen worden:

a. Für *Gewichte:*

Kgr	=	Kilogramm
Hgr	=	Hectogramm
Dgr	=	Decagramm
gr	=	Gramm
dgr	=	Decigramm
cgr	=	Centigramm
mgr	=	Milligramm

b. Für *Flächenmaasse:*

□Km	=	Quadratkilometer
□Hm	=	Quadrathektometer
□Dm	=	Quadratdecameter
□m	=	Quadratmeter
□dm	=	Quadratdecimeter
□cm	=	Quadratcentimeter
□mm	=	Quadratmillimeter

c. Für *Längenmaasse;*

Km	=	Kilometer
Hm	=	Hectometer
Dm	=	Decameter
m	=	Meter
dm	=	Decimeter
cm	=	Centimeter
mm	=	Millimeter

d. Für *Körpermasse:*

cKm	=	Cubikkilometer
cHm	=	Cubikhectometer
cDm	=	Cubikdecameter
cm	=	Cubikmeter
cdm	=	Cubikdecimeter
ccm	=	Cubikcentimeter
cmm	=	Cubikmillimeter

e. Für *Hohlmaasse:*

KL = Kiloliter		dL = Deciliter	
HL = Hectoliter		cL = Centiliter	
DL = Dekaliter		mL = Milliliter	
L = Liter			

Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 397) erklärt diese Abkürzungen für eine verständige Schreibweise, wünscht aber doch bei den Gewichten das „gr." für Gramm durch „Gm." als passender ersetzt zu sehen, und am sichersten dürfte man jedenfalls Irrthümer vermeiden, wenn man wie Chemiker schon immer das Wort „Gramm" mit „Grm." auszudrücken sich entschliessen würde.

Aehnlich, aber stellenweise abweichend und weiter ausgedehnter ist eine Schreibweise, welche in einem 4 Seiten umfassenden und von F. Vieweg & S. in Braunschweig mir zugesandten Blatt empfohlen und zugleich für die einfachste Form zum Buchdruck erklärt wird:

Man bezeichne *Meter*, *Gramm* und *Liter* mit den kleinen Anfangsbuchstaben dieser Worte und setze, um die Multipla zu bezeichnen, den grossen Anfangsbuchstaben der aus dem Griechischen abgeleiteten Zahlwörter davor, also Mm = Myriameter, Kg = Kilogramm und Hl = Hectoliter. Die Unterabtheilungen werden nach den aus dem Lateinischen abgeleiteten Zahlwörtern benannt, und setze vor m, g und l den kleinen Anfangsbuchstaben dieser Wörter, mithin cm = Centimeter, mg = Milligramm und dl = Deciliter. Das Wort *Cubik* bezeichne man durch cb, *Quadrat* durch q, *Cubikcentimeter* durch cbcm und *Quadratkilometer* durch qkm. — Um ferner die Stelle der Einheiten von den Decimalbrüchen zu trennen, setze man einen Punkt in halbe Höhe zwischen die Zahlen. — Hiernach wird man schreiben:

Myriameter	= Mm	Quadratkilometer	= qkm
Kilometer	= Km	Quadratmeter	= qm
Hektameter	= Hm	Quadratcentimeter	= qcm
Decameter	= Dm	Quadratmillimeter	= qmm
Meter	= m	Cubikmyriameter	= cbMm
Decimeter	= dm	Cubikkilometer	= cbKm
Centimeter	= cm	Cubikmeter	= cbm
Millimeter	= mm	Cubikcentimeter	= cbcm
		Cubikmillimeter	= cbmm

Kilogramm	= Kg	Kiloliter	= Kl
Hectogramm	= Hg	Hectoliter	= Hl
Dekagramm	= Dg	Dekaliter	= Dl
Gramm	= g	Liter	= l
Decigramm	= dg	Deciliter	= dl
Centigramm	= cg	Centiliter	= cl
Milligramm	= mg	Milliliter	= ml

Drei und fünfundsiebenzighundertstel Myriameter	= 3·75 Mm
Siebenunddreissig einhalb Kilometer	= 37·5 Km
Siebenunddreissigtausendfünfhundert Meter	= 37500 m
Zweihundertfünfundfunfzigtausendstel Meter	= 0·255 m
Fünfundzwanzig einhalb Centimeter	= 25·5 cm
Zweihundertfünfundfunfzig Millimeter	= 255 mm
Sechs und dreihundertdreiunddreissigtausendstel Kilogramm	= 6·333 Kg
Sechstausenddreihundertdreiunddreissig Gramm	= 6333 g
Zweihundertfünfundfunfzigtausendstel Gramm	= 0·255 g
Zweihundertfünfundfunfzig Milligramm	= 255 mg
Vierundfunfzig Hektoliter	= 54 Hl
Fünftausendvierhundert Liter	= 5400 l
Sechseinenhalben Meter breit und neun Meter lang (6,5 × 9)	= 58·5 qm
Sechseinenhalben Meter breit, neun Meter lang und 4 Meter hoch (6,5 × 9 × 4)	= 235 cbm
Zwei Millionen dreimalhundertfünfundvierzigtausend sechshundertachtundsiebenzigtausend sechshundertvierundfunfzigmilliontel	= 2 345 678 987 654
Achtundneunzighundertstel	= 0·98

Die noch weiter hinzugefügten Motive für die Zweckmässigkeit dieser Schreibweise halte ich anzuführen nicht nöthig, weil Jeder dieselbe nach obigen Beispielen selbst zu beurtheilen wissen wird.

Standgefässe aus gelbem Glase. In „Wittstein's Vierteljahresschrift für Pharmacie XX, 586“ lesen wir als aus Nr. 104 der „Pharmaceutischen Zeitung für 1870 S. 608“ entnommen die folgende sehr beachtenswerthe Aufforderung:

„Seltsam ist, wie es zuweilen selbst einfachen und guten Dingen schwer fällt, sich Bahn zu brechen. Während schon vor fast einem Jahrhundert Scheele die beinahe gänzliche photochemische Unwirksamkeit der gelben Lichtstrahlen bewies, brauchen wir in den Apotheken bei lichtscheuen Substanzen immer noch schwarze Gläser; Taxe und Aerzte kennen ebenfalls nur vitra nigra. Dürfte es nicht endlich an der Zeit seyn, statt schwarzer gelbe Arzneiflaschen anzuwenden? Schwarze Gläser entziehen sich der Revision auf Unreinigkeiten, sind überdies manchen ängstlichen und abergläubischen Kranken ein „Mementum mori“, da bekanntlich die Einbildung schon in gesunden und noch mehr in kranken Tagen eine grosse Rolle spielt etc.“

So lange aber Pharmacopoeen noch keine gelbe Gläser vorschreiben, dürften dieselben wohl unbeachtet bleiben.

Retorten von Glas. Zum Beschlagen der Retorten, um sie gegen Zerspringen und Zerstossen zu schützen, empfiehlt Koller (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXV, 207) dem bekanntlich allgemein dazu angewandten Brei von Töpferthon, Sand, Kuhhaaren und Wasser auch einen Zusatz von Glycerin zu machen, weil der

Beschlag dadurch eine gewisse Schmeidigkeit erlangt, keine Risse bekommt und überall anschliessend bleibt. — Derselbe hat ferner die von Lehmann (Jahresb. für 1870 S. 246) angegebene Reinigungsweise der Retorten geprüft und sehr empfehlenswerth befunden.

Wasserluftpumpe. Eine mit diesem Namen belegte von Bunsen construirte Vorrichtung zur Herstellung eines luftleeren Raumes ist von F. A. Wolff & Söhne in Heilbronn in ihrer Anstalt mit allen nöthigen Vorkehrungen in der Art verfertigt und zum Verkauf aufs Lager genommen worden, dass man damit eben so einfach wie billig sowohl in chemischen als auch in pharmaceutischen Laboratorien zum Abdampfen, Kochen, Destilliren, Filtriren, Trocknen von Kräutern und Krystallen einen wichtigen und für die Producte vortheilhaften Gebrauch machen kann, welcher bei der Ausführung solcher Operationen in einem möglichst luftleeren Raume schon lange anerkannt, aber wegen Kosten etc. in Apotheken noch fast gar nicht realisirt worden ist. Der Apparat ist nun von Wolff & Sohn im „N. Jahrbuche für Pharmacie XXXVI, 65—82“ ausführlich und, wo es erforderlich schien, durch Holzschnitte versinnlicht worden, wonach sich Jeder über die Beschaffenheit und den Gebrauch desselben genügende Kunde verschaffen kann, daher ich hier darauf verweise.

Tropfensammler oder *Tropfenfänger* betrifft eine patentirte Erfindung vom Apotheker Reeb in Strassburg, um damit das widerwärtige, beschmutzende Niederfliessen von Tropfen aussen an den Standgefässen zu beseitigen, wenn man daraus flüssige Arzneikörper (namentlich Balsame, fette Oele, Syrupe etc.) zum Gebrauch ausfliessen gelassen hat. Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 445) findet die Reeb'sche Vorrichtung so practisch und vortrefflich wie keine andere bisher dazu angewandte Vorkehrung, so wie auch so einfach, dass man sich schämen möchte, nicht schon früher darauf verfallen zu seyn. Eine geschweifte Dülle verlängert sich nach unten zu einem ringförmigen Falz, der durch Einsetzen in einen durchbohrten Kork für jede Flaschenöffnung anschliessend gemacht werden kann. In der Mitte zwischen Falz und Dülle, jedoch um etwa 1/2 Linie über der tiefsten Ausbuchtung der Düllenöffnung umfasst ein dicker Ring die Vorrichtung, welcher mit der Aussenwandung der Dülle eine Rinne bildet, in welche der letzte abfliessende Tropfen einfliesst und aus welcher er an der tiefsten Ausbuchtung der Dülle in das Standgefäss zurückfliesst. Anderseits ist die Dülle so vortrefflich gebaut, dass in den allermeisten Fällen ein letzter Tropfen gar nicht hängen bleibt. Steht das Gefäss in keinem grösseren, sondern bildet es ein selbstständiges Standgefäss, so ist über die Flaschenöffnung mit der Vorrichtung eine Glockenglaskapsel zu setzen, um Staub abzuhalten.

Apotheker Reeb in Strassburg, lange Strasse Nr. 2, verkauft seinen Tropfenfänger in 4 verschiedenen Grössen für ungleich grosse Standgefässe zu 6 Silbergroschen für 1 Stück, und wird

die Firma Warmbrunn, Quilitz & C. in Berlin ihn auch auf ihr Lager bringen.

Entwässerungen. Zur Wegnahme von Wasser aus Alkohol, Aether, Chloroform, Chlor, Kohlensäure etc. etc. wird bekanntlich meist Chlorcalcium im geschmolzenen Zustande empfohlen und leistet dasselbe dabei auch vortreffliche Dienste. Nun aber hat Schering (Archiv der Pharmacie CXCVI, 253) in seiner Praxis gefunden, dass die poröse und wasserfreie Masse, in Gestalt welcher das Chlorcalcium beim Verdunsten seiner Lösung in Wasser bis zur Trockne zurückbleibt, so viel rascher, kräftiger und vollständiger entwässert, als wenn man dieselbe erst noch in stärkerer Hitze zusammenschmilzt, dass er glaubt, allgemein darauf aufmerksam machen zu sollen. — Diese Erfahrung ist übrigens nicht mehr neu, und hat Ref. schon vor mehr als 22 Jahren (Jahresb. für 1848 S. 141) empfohlen, das Chlorcalcium für solche Entwässerungen unpractischerweise nicht mehr zu schmelzen.

Klären und Entfärben. Zum Klären von Zuckerlösungen ist von Scheibler (Dingl. Polyt. Journal CXCVII, 175) das

Thonerdehydrat im frisch gefällten und noch breiförmigen Zustande als das beste Material erkannt worden. Man bereitet dasselbe für diesen Endzweck gleich in grösserer Masse, um es bei vorkommenden Fällen immer zur Hand zu haben, und zwar einfach auf die Weise, dass man eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde oder gewöhnlichen Thonerde-Alaun mit Ammoniakliquor ausfällt, völlig auswäscht und als Brei gegen Austrocknen geschützt aufbewahrt. Es ist verhältnissmässig nur wenig davon erforderlich, um damit durch Schütteln und Filtriren eine Zuckerlösung klar oder, wie man zu sagen pflegt, „blank" zu machen.

Ein solches Präparat hat auch Ref. zum Klären und namentlich zum Entfärben in allen den Fällen vortrefflich befunden, wo die Thonerde von dem zu behandelnden Körper nicht aufgelöst oder zu einer unlöslichen Verbindung gebunden wird (vgl. weiter unten „Mel depuratum"); diese letztere Beschränkung besitzt dagegen die sogenannte

Walkererde nicht, welche Philips (Archiv der Pharmacie CXCVI, 193) in seiner Praxis zum Klären und Entfärben in vielen Fällen sehr empfehlenswerth befunden hat, indem dieselbe bekanntlish eine sehr reine Verbindung der Thonerde mit Kieselsäure ist, welche unter gewöhnlichen Umständen von Alkalien, Säuren, Salzen etc. nicht angegriffen wird, die aber eine grosse Kraft besitzt, trübe machende und färbende Körper zu binden, ohne irgendwie schädlich zu werden. Diese Walkererde kommt am schönsten in England vor und kann von daher durch die Firma Atkinson & C. 66 Aldergat Street in London bezogen werden, wird aber auch an einigen Orten von Deutschland (bei Aachen, im Siegenschen, Schlesien, Sachsen) gefunden, und führt davon die Firma Butteweg in Lennep eine der englischen wenig nachstehende Sorte.

Man muss dieselbe vor der Anwendung mit Wasser schlämmen und wieder trocknen, worauf davon viel weniger nöthig wird und entsprechend weniger von den Körpern, welche man entfärben und klären will, verloren geht. Die Güte derselben prüft man mit Wasser, und ist sie um so besser, je langsamer sie darin zergeht und dann keinen eingeschlossenen Sand und keine Steine beigemengt ausweist.

In englischen Apotheken ist diese Walkererde ein frequenter Handverkaufsartikel, namentlich um sie anstatt des theureren Lycopodium anzuwenden.

Vorzugsweise empfiehlt Philips die Walkererde zum Reinigen des Honigs und die Behandlungsweise damit werde ich weiter unten beim „Mel depuratum" nach ihm ganz speciell referiren.

Leberthran und andere fette Oele kann man mit der Walkererde leicht klar und fast ganz farblos machen, aber Philips lässt es dahin gestellt seyn, in wie weit eine solche Behandlungsweise der fetten Oele für den medicinischen Gebrauch als zulässig erkannt werden möge, namentlich beim Leberthran (woraus der Thon gleich wie alle anderen Raffinirungs-Behandlungen gewiss nicht unwesentliche Bestandtheile wegnimmt, Ref.); inzwischen glaubt er behaupten zu können, dass damit viele Leberthransorten behandelt und dann als eine feine Waare unter schön klingenden Namen in den Handel gebracht würden.

Schliesslich empfiehlt Philips die Walkererde zu Versuchen, um zu erfahren, welchen Werth dieselbe als Klär- und Entfärbungsmittel in Zuckersiedereien, Paraffin- und Oelfabriken, beim Wein, Bier etc. haben könne.

B. Pharmacie unorganischer Körper.

I. Electronegative Grundstoffe und deren Verbindungen unter sich.

Hydrogenium. Wasserstoff.

Aqua communis. Die im vorigen Jahresberichte S. 247 nach Runge mitgetheilte Wirkung des metallischen Eisens zum Reinigen und Schützen des gewöhnlichen Wassers gegen Faulwerden ist von Bischoff in Bonn (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXV, 344) so zweckmässig befunden, dass er sich ein ermitteltes besseres Verfahren damit in England hat patentiren lassen. Dichte Eisenmassen wie z. B. Eisendraht, Nägel etc. lieferten ihm kein practisches Resultat, während schwammförmiges Eisen, wie man dasselbe zu mässigen Preisen in beliebigen Mengen aus Fabriken beziehen kann, vortreffliche Dienste leistete. Man formt aus dem schwammigen Eisen zweckmässige Filter und lässt das Wasser dadurch gehen. Ein dadurch gegangenes unreines Trinkwasser wird völlig schmackhaft und trinkbar, so wie es dann auch monatelang klar bleibt.

Selbst sehr übelriechende und dunkelbraune Flüssigkeiten aus Senkgruben etc. gehen wasserhell und geruchlos durch die Filter, ohne dass sich selbst nach 4 Monaten etwas anderes als ein wenig Kalk daraus absetzt (vgl. den Art. „Ferrum subsulphuricum oxydatum“ und „Chloretum ferricum“ in diesem Bericht).

Attribute eines guten und gesunden Trinkwassers und Ermittelung derselben. Aus dem im vorigen Jahresberichte S. 4 unter Nr. 24 angezeigten Werke hat Hager in seiner Centralhalle XII, 369 einen Auszug mitgetheilt, welcher die Prüfung und Beurtheilung des Trinkwassers betrifft. In der Voraussicht, dass sich jeder Pharmaceut dieses werthvolle Buch, welches ihm bei der chemischen Prüfung und Beurtheilung der verschiedenartigsten Gegenstände, die der Titel ausweist, ein erwünschter Rathgeber ist, bereits angeschafft hat oder, wenn er es näher kennen lernt, anschaffen wird, so glaube ich der Tendenz dieses Berichts zu genügen, wenn ich hier nur die Verhältnisse vorführe, welche nach Hager ein gutes und gesundes Trinkwasser bekunden, wegen der Ermittelung und Feststellung derselben aber auf jene citirten Abhandlungen verweise. Ein gutes und gesundes Trinkwasser muss demnach

1) völlig klar, farblos und geruchlos seyn und einen erfrischenden Geschmack besitzen.

2) an festen Bestandtheilen nicht über 5 Theile in 10000 Theilen aufgelöst enthalten.

3) niemals organisirte Körper und von organischen Stoffen entweder gar keine oder nur geringe Mengen, höchstens 1 Theil in 20000 Theilen enthalten.

4) von Kalkerde und Talkerde in Summa stets weniger als 1 Theil in 5000 Theilen enthalten.

5) von Ammoniak höchstens nur 5 Theile in 100000 Theilen Wasser, und von fixen Alkalien nur so viel enthalten, dass sie höchstens nur $^1/_5$ von dem Verdampfungsrückstande des Wassers betragen.

6) in seinen Bestandtheilen bei verschiedenen Witterungsverhältnissen und in verschiedenen Jahreszeiten nur unbedeutenden Schwankungen unterworfen seyn, und müssen daher auch die Behälter für dasselbe (Brunnen etc.) so verwahrt seyn und werden, dass von aussen keine fremde und nachtheilige Substanzen hineindringen können.

7) von Schwefelsäure höchstens 5 und von Salpetersäure höchstens 0,5 Theile in 100000 Theilen enthalten.

Dem Nichtchemiker empfiehlt Hager zum Abschätzen eines guten Trinkwassers folgende Proben:

a) Das Wasser muss klar, farblos, geruchlos und geschmacklos seyn.

b) Man erhitzt etwa 2 Pfund des Wassers in einem flachen kupfernen Kasserol oder Glaskolben und erhält es genau von dem Punkt an, wo es aufzuwallen beginnt, 5 Minuten lang im Sieden: trübt es sich dann vom Feuer genommen so, dass der Glanz des

Bodens vom Kochgefäss durch das Wasser hindurch nicht zu erkennen ist, so ist es kein gutes Trinkwasser.

c) Man vermischt ein gewöhnliches Bierglas von dem Wasser mit 1 Esslöffel voll einer klaren Lösung von Tannin: tritt in Zeit von 5 Stunden keine Trübung ein, so ist das Wasser gut, dagegen gesundheitsschädlich, wenn es sich während 5 Minuten bis 1 Stunde trübt, und gerade auch nicht zu empfehlen, wenn die Trübung im Laufe der zweiten Stunde eintritt.

Von einem Trinkwasser verlangt ferner Almén (Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin IV, 750), wenn es *gut* seyn soll, dass es nicht mehr organische Stoffe enthalte, als welche für 100000 Theile Wasser nur 0,3 Theile Sauerstoff und, wenn es als *anwendbar* angesehen werden soll, höchstens 0,6 Theile Sauerstoff zur Oxydation erforderlich machten. Die Ermittelung dieses Sauerstoffs soll mit einer Lösung von übermangansaurem Kali von bestimmten Gehalt geschehen, indem man prüft, wie viel davon das Wasser beim Kochen reducirt, um danach den abgegebenen Sauerstoff zu berechnen.

Für die *Bestimmung* der organischen Substanz und der Salpetersäure im *Trinkwasser* hatte Müller (Berichte der deutschen chem. Ges. in Berlin III, 689) das folgende Verfahren angegeben:

Das Wasser wird mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit heissem Wasser erschöpft, die filtrirte Lösung mit Salzsäure genau neutralisirt zur Trockne verdunstet, der Rückstand bei +112 bis 120° völlig entwässert, gewogen, bis zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht, wieder gewogen und der Verlust als organische Substanz in Rechnung gebracht, hierauf der Glührückstand mit einem gewogenen Zusatz von Kalibichromat nochmals geglüht und der hierbei resultirende Gewichtsverlust als Salpetersäure berechnet.

In diesem Verfahren erkennt Wittstein (Dessen Vierteljahresschrift XX, 257) zwei Fehler, indem man danach offenbar zu *viel* organische Substanz und zu wenig *Salpetersäure* bestimme, weil ein Trinkwasser wohl selten oder gar nicht frei von Salpetersäure sey, diese Säure bei dem ersten Glühen sich aber bei der Zerstörung der organischen Substanz mitbetheilige und daher in so weit, als sie dazu je nach deren Menge verloren ginge, weniger und folglich anderseits von der organischen Substanz um so viel mehr erhalten werde.

Zur Beseitigung dieser beiden Fehler hat nun Wittstein in dem obigen Verfahren die folgende Abänderung ausgedacht und unter seiner Leitung von seinem Schüler Semenoff mit Erfolg ausführen lassen:

In 1500 Grammen des zu prüfenden Wassers löst man 20 Grammen krystallisirtes kohlensaures Natron, verdunstet die Flüssigkeit auf 1 bis 2 Unzen, filtrirt nun, wäscht die ausgeschiedenen Erden gehörig nach, verdunstet das Filtrat zur Trockne, entwässert den Rückstand bei +115 bis 120°, wägt ihn dann, zerstört darin die organische Substanz durch schwaches Glühen, und wägt

ihn wieder. Da aber der dabei resultirende Gewichtsverlust nicht als der wahre Gehalt an organischer Substanz angenommen und in Rechnung gestellt werden kann, weil er die Salpetersäure, welche bei dem schwachen Glühen durch dieselbe zerstört wurde, mehr oder weniger und selbst ganz mit einschliesst, so muss die wirklich vorhandene Menge von Salpetersäure und damit zugleich auch von organischer Substanz mit dem Glührückstande auf folgende Weise ermittelt werden:

Derselbe wird in Wasser gelöst, der nun alkalisch reagirenden und dadurch den Verlust an Salpetersäure bekundenden Flüssigkeit durch ihre genaue Neutralisation mit reiner Salpetersäure der davon verlorene Theil wieder ersetzt, dieselbe nun zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit einer genau abgewogenen Menge (etwa $^1/_3$) von reinem feinen Quarzpulver vermischt, das Gemisch noch bei +120° völlig ausgetrocknet, gewogen, $^1/_4$ Stunde lang scharf geglüht, wieder gewogen und der Glühverlust als wirklich in dem Wasser vorhanden gewesene Salpetersäure in Rechnung gebracht.

Um dann endlich daraus auch die wirklich vorhandene Menge von organischer Substanz durch einfache Berechnung zu finden, addirt man die gebrauchte Menge von Quarzpulver zu dem durch Austrocknen bei + 120° für das erste Glühen vorbereiteten Rückstande und zieht von der Summe das Gewicht ab, welches das bei +120° getrocknete Gemisch von Quarzpulver und Salzrücksrand vor dem zweiten Glühen hatte.

Auf diese Weise bekam Semenoff aus den 1500 Grammen des Wassers, welches in Wittstein's Hause verwendet wird, 0,207 Grammen Salpetersäure und 0,085 Grammen organischer Substanz, welche letztere als der wahre Gehalt daran betrachtet werden muss, während derselbe sich bei dem ersten Glühen = 0,098, also um 0,013 Grammen zu hoch ergeben hatte.

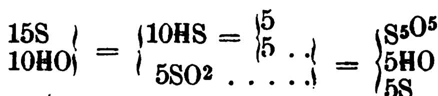
Aber auch mit diesen Verbesserungen scheint man für die Salpetersäure noch kein richtiges Resultat zu erhalten, indem ein solches voraussetzen würde, dass das dem Wasser ursprünglich zugesetzte kohlensaure Natron völlig davon abgestumpft würde, was aber wohl selten oder niemals der Fall seyn dürfte, weshalb auch Müller den Ueberschuss an kohlensaurem Natron mit Salzsäure genau zu sättigen vorschrieb, während Wittstein solches nicht angibt, aber als bekannter umsichtiger Arbeiter doch wohl und vielleicht noch zweckmässiger mit Schwefelsäure gethan und nur anzugeben übersehen hat. Denn jeder Ueberschuss an kohlensaurem Natron würde eine entsprechende Menge von Salpetersäure in's Spiel bringen, welche nicht vorhanden war, aber mit in die quantitative Bestimmung gelangen müsste.

Ueber die *Nachweisung* und *Bestimmung* organischer Stoffe in Wassern ist eine sehr wichtige Abhandlung von Fleck im „Journal für pract. Chemie N. F. IV, 365—374" mitgetheilt worden, auf die ich hier nur aufmerksam machen kann.

Aqua destillata. Wie schwer es hält, ein *destillirtes Wasser* völlig frei von Ammoniak darzustellen, wie durch einen geringen Gehalt an demselben leicht ganz irrige Auffassungen veranlasst werden können, wie der geringe Gehalt an Ammoniak darin zu erkennen und wie es daraus zu beseitigen steht, werde ich weiter beim „Cuprum sulphuricum“ darlegen.

Sulphur. Schwefel.

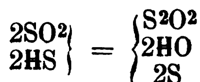
Myers (Journal für pract. Chemie CVIII, 123) hat das Verhalten des *Schwefels* gegen Wasser, wenn man das letztere dampfförmig in bis zum Sieden erhitzten Schwefel einleitet, untersucht und gefunden, dass sie sich ähnlich zu einander verhalten wie Schwefel gegen Alkalien, denn gleichwie die letzteren mit dem Schwefel einerseits ein Schwefelmetall und anderseits eine Säurestufe von Schwefel hervorbringen, erzeugt der Schwefel mit dem Wasserstoff *Schwefelwasserstoff* und *schweflige Säure* in dem Atomverhältniss wie 2 : 1. Aber da bekanntlich diese beiden nächsten Producte nicht neben einander existiren können, so reagiren dieselben in der bekannten Art so auf einander, dass unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Wasser die Pentathionsäure $= S^5O^5$ gebildet wird, wobei die Hälfte des Schwefelwasserstoffs übrig bleibt, wie die folgende Gleichung ausweist:



$$\left.\begin{matrix}15S\\10HO\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}10HS = \left\{\begin{matrix}5\\5 \ldots\end{matrix}\right.\\5SO^2 \ldots\ldots\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}S^5O^5\\5HO\\5S\end{matrix}\right.$$

welche Pentathionsäure auch schon Gripon unter den Producten bemerkt zu haben angibt.

In der Einleitung zu einer Abhandlung, worin Myers (Ann. d. Chem. u. Pharmac. CLIX, 124) die Resultate seiner Versuche über die Temperatur mittheilt, bei welcher der Schwefelwasserstoff in seine Bestandtheile zerfällt, erinnert er an seine früheren Resultate über das Verhalten des Schwefels gegen Wasser, nun aber auffallend in der Art, dass er damals keine Pentathionsäure, sondern unterschweflige Säure als Product der Reaction zwischen schwefliger und Schwefelwasserstoff erkannt habe. Da die Pentathionsäure mit der unterschwefligen Säure $= S^2O^2$ polymerisch ist, so kann diese letztere natürlich eben so gut nach folgender Gleichung



$$\left.\begin{matrix}2SO^2\\2HS\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}S^2O^2\\2HO\\2S\end{matrix}\right.$$

entstehen, und wahrscheinlich ist diese letztere Erklärung auf Resultate neuer Versuche gegründet, indem Myers hinzufügt, dass er seine Versuche über das Verhalten des Schwefels gegen Wasser sehr bald auch in den „Annalen der Chem. u. Pharmac. mittheilen wolle.

Acidum sulphuricum. Nachdem Weber (Jahresb. für 1862 S.102) bereits endgültig festgestellt hatte, dass die bekanntlich bei der Fabrikation der *Schwefelsäure* häufig auftretenden farblosen Krystalle eine nach der Formel $\overset{\cdots}{N}\overset{\cdots}{S}+\overline{H}\overset{\cdots}{S}$ zusammengesetzte Verbindung derselben mit salpetriger Säure sind, ist es ihm jetzt (Poggend. Ann. CXLII, 602) auch gelungen, eine Verbindung mit Salpetersäure darzustellen, welche nach der Formel $\overset{\cdots\cdot\cdot}{N}\overset{\cdots}{S}+3\dot{\overline{H}}\overset{\cdots}{S}$ zusammengesetzt ist. Dieselbe ist jedoch so veränderlich, dass Winckler (Jahresb. für 1869 S. 185) ihre Existenz bezweifeln zu können glaubte, und dass sie kein anderes Interesse gewährt als dass sie existirt und daher ebenfalls in der rohen Schwefelsäure vorkommen kann.

Für die Bereitung leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure sehr langsam in stark abgekühltes reines Salpetersäure-Monohydrat $=\overset{\cdots\cdot\cdot}{N}\overline{H}$; unter starker Erhitzung, welche fortwährend so viel wie möglich abgeleitet werden muss, zeigen sich anfangs Krystalle an den Seitenrändern der Säure, welche aber von derselben immer wieder aufgelöst werden, wodurch diese ölartig und dickflüssiger wird und dann anfängt, Krystalle abzusetzen, wodurch die Flüssigkeit schliesslich selbst ganz erstarren kann. Am leichtesten erhält man die Verbindung rein, wenn man das Einleiten der wasserfreien Schwefelsäure nicht ganz bis zum Erstarren fortsetzt, sondern das mit Krystallen erfüllte Liquidum auf einen porösen Ziegelstein bringt und dasselbe unter einer Glasglocke davon einsaugen lässt, bis die Krystalle unter der gut aufschliessenden Glasglocke trocken erscheinen.

Diese Krystalle sind nun die betreffende Verbindung, farblos, höchst zerfliesslich, lösen sich unter Erwärmung in Wasser, und Jodkalium bringt in der verdünnten Lösung nur eine schwach gelbliche Färbung hervor, daher sie keine salpetrige Säure enthalten. Beim Erhitzen werden sie zersetzt, indem sich braune Dämpfe entwickeln und ein fester Körper sublimirt, welcher die Verbindung der Schwefelsäure mit salpetriger Säure betrifft.

Aufbewahrung der concentrirten Schwefelsäure. Wie dieselbe in grossen Glasballons geschieht und wie diese vorsichtig behandelt werden müssen, wenn dieselben nicht zerbrechen und die ausfliessende Säure grosse Verwüstungen anrichten soll, ist allgemein bekannt. Um diesem Uebelstand sowohl beim Verwahren als auch beim Versenden zu vermeiden, haben Balmain & Menzies (Berichte d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin III, 838) ein Patent auf billigere eiserne Gefässe genommen, um die Säure darin zu verwahren und zu versenden, welche selbstverständlich nicht zerbrechen können, bei denen es aber darauf ankommt, dass die Säure mindestens 1,65 spec. Gewicht besitzt (weil sie bei einem grösseren Gehalt an Wasser das Eisen angreifen würde), dass man die Gefässe luftdicht verschliesst (damit die Säure kein Wasser aus der Luft anziehen kann), und dass die Säure keine fremden Kör-

per enthält, welche in der selbst starken Schwefelsäure auf das Eisen wirken können.

Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 116) findet es sehr bedauerlich, dass man gerade wegen dieser Bedingungen in Apotheken keinen Gebrauch von den eisernen Gefässen machen könne.

Die Prüfungsweise, welche ich weiter unten bei der Phosphorsäure nach Hager ganz speciell erörtern werde, ist nach ihm (Pharmac. Centralhalle XI, 489 u. XII. 6) auch in völlig gleicher Weise anwendbar, wenn man die *Schwefelsäure* auf niedere Säurestufen des Schwefels, auf Arsenik etc. prüfen will, indem man sie dazu mit 6 Theilen Wasser verdünnt und, wenn sie viel Salpetersäure enthält, vorher mit etwas Eisenchlorür oder einem Eisenoxydulsalze versetzt.

In einem Nachtrage dazu (a. a. O. S. 26) hat Hager noch weiter erforschte Verbesserungen in dieser Prüfung mitgetheilt. Es ist nämlich klar, dass wenn die Schwefelsäure, wie so häufig, schweflige Säure enthält, man immer eine Reaction auf Schwefelwasserstoff bekommt, und dass also die schweflige Säure erst entfernt werden muss, ehe die Prüfung einen Gehalt an Arsenik ausweist, in welcher Beziehung er nun gefunden hat, dass schwefelsaures Kupferoxyd bei Gegenwart von schwefliger Säure die Bildung von Schwefelwasserstoff ganz verhindert, nicht aber die von Arsenwasserstoff, und man stellt daher die Prüfung auf Arsenik auf die Weise an, dass man 1 Cub. Centim. der concentrirten Schwefelsäure mit 10 C. C. Wasser verdünnt, 30 Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zufügt, von der Mischung 4 bis 5 C. C. in ein 8 bis 10 Centimeter hohes cylindrisches Opodeldocglas bringt, ein Stück reines Zink hineinlegt und den Kork mit dem eingeklemmten Papierstreifen, der mit salpetersaurem Silberoxyd getränkt ist, lose aufsetzt und die Färbung des Streifen beobachtet. — Durch das schwefelsaure Kupferoxyd erfolgt die Entwickelung von Wasserstoffgas ungleich heftiger und muss, damit von der Flüssigkeit nichts an den Papierstreifen spritzt, das untere Ende desselben von dem Niveau 6 bis 8 Centimeter entfernt seyn.

Dieselbe Prüfungsweise auf Arsenik hat Hager auch bei der *Salzsäure* anwendbar gefunden, wenn man 1 Cub. Centim. der concentrirten Säure mit 5 C. C. Wasser verdünnt und, wenn sie schweflige Säure enthält, nur 15 Tropfen von der Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds zufügt.

Acidum sulphurosum. Zur Entwickelung der gasförmigen *schwefligen Säure* aus Schwefelsäure wendet man bekanntlich da, wo die gleichzeitig damit auftretende Kohlensäure nicht hinderlich ist, sehr vortheilhaft Kohle an, von der bei dem Erhitzen allemal 1 Atom mit 2 Atomen Schwefelsäure ein Gasgemisch von 1 Atom Kohlensäure gegen 2 Atome schwefliger Säure hervorbringt. Scott (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. XI, 217) hat den Process genauer studirt und gefunden, dass er so einfach nur dann ver-

läuft, wenn man die reinste und dichteste Holzkohle anwendet und eine Schwefelsäure darauf wirken lässt, welche 74 Proc. wasserfreie Säure enthält (mithin 1,824 spec. Gew. besitzt), dass aber daneben auch eine gewisse Menge der Schwefelsäure ganz zu Schwefel (der bei Anwendung eiserner Entwickelungsgefässe mit Eisen zu Schwefeleisen in Verbindung tritt) reducirt wird, wenn man eine *concentrirtere* Schwefelsäure auf die Kohle wirken lässt, und dagegen Schwefelwasserstoff auftritt, wenn man eine *verdünntere* Säure anwendet. In allen Fällen soll das entwickelte Gasgemische auch eine geringe und unerhebliche Menge von Kohlenoxydgas enthalten (vgl. Jahresb. für 1845 S. 81). Einfaches Waschen mit etwas Wasser reicht daher nach Scott schon hin, wenn man das Gas für gewisse Fälle genügend rein haben will; aber ganz rein wird es erhalten, wenn man dem Wasser ein wenig schwefligsaures Blei und einige Stückchen Kohle zusetzt. — Für viele Verwendungen pflegt man die schweflige Säure von Wasser absorbiren zu lassen, und kann es dabei auch angenehm seyn, ganz einfach durch Prüfung des spec. Gewichts bei +15° den Gehalt an derselben in Gewichtsprocenten darin zu erfahren, und hat Scott dazu die folgende Tabelle ausgearbeitet:

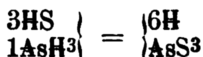
Specif. Gewicht	Procente d. SO^2	Specif. Gewicht	Procente d. SO^2
1,0028	0,5	1,0302	5,5
1,0056	1,0	1,0328	6,0
1,0085	1,5	1,0353	6,5
1,0113	2,0	1,0377	7,0
1,0141	2,5	1,0401	7,5
1,0168	3,0	1,0426	8,0
1,0194	3,5	1,0450	8,5
1,0221	4,0	1,0474	9,0
1,0248	4,5	1,0497	9,5
1,0275	5,0	1,0520	10,0

Für die meisten Anwendungen genügt nach Scott ein Gehalt von 5 Gewichtsprocenten schwefliger Säure, bei dem das Wasser etwa sein 18faches Volum von dem Gase derselben absorbirt hat.

Loew (American Journ. of Pharmacy 3 Ser. XVIII, 352) hat ferner den Einfluss des Sonnenlichts auf in Wasser aufgelöste schweflige Säure und schwefligsaure Salze in zugeschmolzenen Röhren untersucht und gefunden, dass die letzteren keine sichtbare Veränderungen erfuhren, dass dagegen die erstere zwar in den 2 ersten Monaten sich unverändert zeigte, aber dann anfing unter Abscheidung von fein zertheiltem Schwefel in Schwefelsäure überzugehen, in Folge dessen er annimmt, dass 1 Atom der schwefligen Säure ganz reducirt werde, um den Sauerstoff davon an 2 andere Atome abzugeben und dieselben zu Schwefelsäure zu oxydiren. Ob hierbei auch erst Unterschwefelsäure entsteht, wie solches ches der Fall ist, wenn das mit schwefliger Säure gesättigte Wasser mit der Luft in Berührung ist (Jahresb. für 1847 S. 131) scheint nicht geprüft worden zu seyn.

Hydrogenium sulphuratum. Die in dem vorhergehenden Artikel bereits angedeutete Zersetzungstemperatur des *Schwefelwasserstoffs* ist Myers zwar nicht ganz genau zu bestimmen geglückt, aber er glaubt doch in Folge seiner Versuche annehmen zu können, dass sie jedenfalls unter +400° (welchen Grad Mulder einmal vermuthungsweise aufgestellt hatte), vielleicht selbst noch unter +350° liege.

Myers (Ann. der Ch. u. Pharmac. CLIX, 127) hat ferner die wichtige Entdeckung gemacht, dass das *Schwefelwasserstoffgas* eine Beimischung von Arsenikwasserstoffgas bekommt, wenn man es aus Schwefeleisen mit einer arsenikhaltigen Schwefelsäure entwickelt. Mit demselben Schwefeleisen und reiner Schwefelsäure resultirte diese Beimischung nicht. Man entdeckt den Gehalt an Arsenikwasserstoff leicht, wenn man das Gas durch eine, wie beim Marsh'schen Apparate auf +360° erhitzte Röhre leitet, indem sich darin das Arsenikwasserstoff mit einer äquivalenten Menge von Schwefelwasserstoff nach



$$\left.\begin{matrix} 3HS \\ 1AsH^3 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 6H \\ AsS^3 \end{matrix}\right.$$

also unter Entwickelung von Wasserstoff in Schwefelarsenik verwandelt. Myers sucht die Bildung des Arsenikwasserstoffs durch eine Umsetzung der arsenigen Säure mit nascirendem Wasserstoff zu erklären. Dadurch kann allerdings Wasser und Arsenikwasserstoff resultiren, aber man kann dabei noch fragen, woher der Wasserstoff dazu? Myers führt zwar einen Versuch an, bei dem er reines, künstlich gefälltes und dann bei Abschluss der Luft erhitztes Schwefeleisen mit einem Zusatz von reinem metallischen Zink mit arsenikhaltiger Schwefelsäure übergoss und dann aus dem sich entwickelnden Gas erheblich Schwefelarsenik condensiren konnte, wobei das Zink natürlich den Wasserstoff liefern musste, bei dem Versuch jedoch, wo er die Entdeckung machte, hat er, da er reinen Schwefelwasserstoff darzustellen beabsichtigte, den Zusatz von Zink gewiss nicht gemacht, so dass es wohl möglich wäre, dass das hierzu verwandte Schwefeleisen metallisches Eisen enthalten haben könnte.

Dieser Gegenstand hat für gerichtlich chemische Untersuchungen offenbar die grösste Wichtigkeit, indem man dabei den Schwefelwasserstoff häufig in Flüssigkeiten leitet, worin Körper vorkommen, die den Arsenikwasserstoff zersetzen und das Arsenik dadurch der Flüssigkeit mittheilen können. Kemper (Jahresb. für 1856 S. 82) glaubte nach seinen Versuchen zwar sicher annehmen zu können, dass ein aus einem arsenikhaltigen Schwefeleisen mit reiner Schwefelsäure entwickelter Schwefelwasserstoff keinen Arsenik mitführe. Allein sollte auch das Arsenik in dem Schwefeleisen als Schwefelarsenik vorhanden seyn und dieses durch die Schwefelsäure nicht angegriffen wirden; so kann das Arsenik doch auch als Arsenikeisen darin vorkommen, welches doch wohl jedenfalls Arsenikwasserstoff mit der Schwefelsäure entwickeln müsste, und würde Ref. daher bei gerichtlich chemischen Untersuchungen über-

haupt niemals ein Schwefeleisen verwenden, welches sich bei der Prüfung nicht völlig frei von Arsenik zeigte.

Nitrogenium. Stickstoff.

Acidum nitricum. Die zur Nachweisung sehr geringer Mengen von *Salpetersäure* vorzugsweise empfohlenen Reactionen mit *Brucin* (Jahresb. für 1870 S. 352) und mit *schwefelsaurem Anilin* (Jahresb. für 1868 S. 194) sind von Reichardt (Zeitschrift für analyt. Chemie IX, 214) vergleichend auf ihre Empfindlichkeit und Sicherheit geprüft worden.

Die Prüfung mit dem schwefelsauren Anilin fand Derselbe am zweckmässigsten auf die Weise auszuführen, dass man eine Spur von Salpetersäure oder eines salpetersauren Salzes mit 2 Tropfen der nach Brauns angegebenen Art hergestellten Lösung von schwefelsaurem Anilin vermischt und nun 2 bis 6 Tropfen concentrirter Schwefelsäure einfallen lässt: je nach der Menge der Salpetersäure und deren Verdünnung tritt dann oft schon bei dem Einfallen der Tropfeh von Schwefelsäure die characteristische rothe bis blaurothe Färbung hervor, welche beim mischenden Schütteln oder Bewegen zuletzt violett, blau oder rothblau wird.

Aehnlich wird zweckmässig auch die Prüfung mit Brucin ausgeführt, indem man 1/2 bis 1 Tropfen der auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeit oder die Spur des festen auf Salpetersäure zu untersuchenden Körpers auf ein Porcellanschälchen bringt, 1 bis 2 Tropfen Brucinlösung zufügt und dann allmälig einige (2—5) Tropfen concentrirter Schwefelsäure hineinfallen lässt: es tritt dann rasch die bekannte characteristische Färbung auf, bei der geringsten Menge von Salpetersäure nur rosafarbig, bei grösseren Mengen immer intensiver roth, und am Ende zeigen sich im Innern der Mischung gelbe Nuancen.

Bei der Vergleichung beider Reactionen stellt es sich dann heraus, dass sie gleich richtig und characteristisch sind, dass aber die mit Brucin die mit schwefelsaurem Anilin an Empfindlichkeit weit übertrifft. In einer Lösung von 1 Theil Salpeter in 1000 Wasser reagirte nämlich Anilin nicht mehr, Brucin dagegen wie bei vieler Salpetersäure, nach 10facher Verdünnung noch gut erkennbar, wie auch schon Kersting (Jahresb. für 1863 S. 79) angab, dass man mittelst Brucin noch 1 Milliontel Salpetersäure sicher nachweisen kann.

Selbstverständlich müssen die in beiden Fällen anzuwendenden Reagentien, namentlich die Schwefelsäure völlig frei von Salpetersäure seyn.

Für die Nachweisung sehr geringer Mengen von Salpetersäure, wie z. B. in Brunnen- und anderen Trinkwassern, wird also die Reaction mit Brucin jedenfalls bevorzugt werden müssen, um so mehr als sie direct dabei ausgeführt werden kann, und dann je nach der Stärke der Reactionen ein Maassstab gewonnen wird, bis zu welchem Grade stickstoffhaltige organische verwesende Sub-

stanzen in jene Wasser gelangen und dieselben mehr oder weniger für die Gesundheit nachtheilig machen.

Acidum nitricum crudum concentratum. In einer unter diesem Namen bezogenen Säure hat Martenson (Pharm. Zeitschrift für Russland IX, 688) ausser 1,6 Proc. Salzsäure auch 5,5 Proc. schwefelsaures Natron gefunden, welches seiner Ansicht nach absichtlich zur Erhöhung des specifischen Gewichts darin aufgelöst worden sey.

Phosphorus. Phosphor.

Acidum phosphoricum. Zur Prüfung der *Phosphorsäure* auf niedere Säurestufen des Phosphors (PO und PO^3) und auf Arseniksäuren hat Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 489) ein einfaches und ungemein empfindliches Verfahren angegeben, an welches gleich auch die Prüfung auf Salpetersäure angeschlossen werden kann. Dieses Verfahren beruht auf der bekannten (Jahresb. für 1860 S. 94) Bildung von Phosphorwasserstoffgas aus jenen niederen Säuren des Phosphors und von Arsenikwasserstoffgas aus den Arseniksäuren, wenn man metallisches Zink bei Gegenwart von Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure, welche letztere im vorliegenden Falle schon eo ipso vorhanden ist, darauf wirken lässt, und auf der Bräunung oder Schwärzung von weissen Papierstreifen, welche mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durchfeuchtet worden sind, eine Färbung, welche durch etwa vorhandene Salpetersäure, wenn deren Menge nicht zu gross ist, nach Hager's Versuchen nicht verhindert wird, wiewohl man dieselbe auch ganz unschädlich machen kann, wenn man die Phosphorsäure vor dem Einlegen des Zinks mit ein wenig Eisenchlorür oder eines anderen Eisenoxydulsalzes versetzt und dann nach einigen Minuten erst das Zink zufügt.

Zum Tränken mit salpetersaurem Silberoxyd wählt man Streifen von einem weissen Papier, welches das Silbersalz nicht bräunt oder schwärzt; daher eignet sich gewöhnliches Filtrirpapier meist nicht, während feines Pergamentpapier auf die Silberlösung nicht färbend zu wirken pflegt und deshalb vorzugsweise gewählt wird, wenn es mit der Silberlösung befeuchtet nach eintägigem Liegen an einem dunklen Orte keine Färbung hervorruft.

Die Prüfung wird nun so ausgeführt, dass man 4 bis 5 Cub. Centimeter der zu prüfenden officinellen Phosphorsäure mit 3 bis 4 C. C. Wasser verdünnt, die Mischung in ein 7 bis 8 Centimeter hohes Opodeldocgläschen giesst und ein Stückchen reines, phosphor- und arsenikfreies Zink hineinlegt; vorher hat man bereits einen mit der verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber getränkten Papierstreifen in einen Korkstopfen eingeklemmt, womit das Opodeldocglas nicht ganz luftdicht verschlossen werden kann, und setzt denselben nun ein; der Papierstreifen muss nur so lang seyn, dass er nicht in die Säure hinabreicht, sondern von der Oberfläche derselben angemessen entfernt bleibt. Man stellt das

Glas nun an einen dunklen Ort ruhig und beobachtet etwa alle 1/4 Stunde den Papierstreifen: ist viel phosphorige Säure oder Arsensäure vorhanden, so tritt die Färbung desselben schon nach 10 bis 20 Minuten ein, bei kleinen Spuren wohl erst nach 2 Stunden. Die Färbung durch Phosphorwasserstoffgas ist matt und hell schwarzbraun, dagegen die von Arsenikwasserstoff dunkler und mehr oder weniger metallisch glänzend. Findet nach Verlauf von 2 Stunden keine Färbung statt, so kann man die gesuchten Beimischungen als abwesend betrachten, und lässt man dann sogleich die Prüfung auf Salpetersäure darauf folgen, indem man die Flüssigkeit (mit oder ohne Zusatz von Eisenchlorür oder einem Eisenoxydulsalz) von dem Zinkstück abgiesst, mit so viel Kalilauge versetzt, dass die dadurch entstehende Fällung von Zinkoxyd völlig wieder aufgelöst ist, dann mit der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung blau färbt und ruhig stellt: ist Salpetersäure auch nur spurweise vorhanden, so scheidet sich alsbald rothes Kupferoxydul ab, dessen Abscheidung bei entfernten Spuren von Salpetersäure durch sehr gelindes Erwärmen befördert werden kann. Diese Prüfung auf Salpetersäure scheint Hager alle anderen Reactionen darauf zu übertreffen.

Durch die ungleiche Färbung dürfte man aber wohl nicht befriedigend genug zwischen Phosphorwasserstoff und Arsenikwasserstoff bei der Phosphorsäure entscheiden können. Es darf sich aldings weder der eine noch andere zeigen, aber man will denn doch auch gerne sicher wissen, welcher Fehler vorliegt, und glaube ich, dass wir darüber das im Jahresberichte für 1845 S. 89 und für 1862 S. 105 angegebene einfache und schöne Prüfungs-Verfahren nicht vergessen sollten.

In einem Nachtrage (Ph. Centralhalle XII, 4) kommt jedoch Hager auf die Unterscheidung der gasförmigen Verbindungen des Wasserstoffs mit Schwefel, Phosphor, Arsenik und Antimon, welche sich aus allen Verbindungen der beiden letzten und bei den beiden ersteren nur aus niederen Säurestufen durch Zink unter den oben genannten Umständen erzeugen und welche das mit salpetersaurem Silberoxyd getränkte Papier schwärzen können, wieder zurück, und er gibt an, wie man dazu zweckmässig eine Lösung von 1 Theil Cyankalium in 6 bis 8 Theilen Wasser verwenden kann: taucht man die geschwärzten Papierstreifen in dieselbe, so verschwindet die Schwärzung von *Schwefelwasserstoff* sofort, von *Phosphorwasserstoff* und *Antimonwasserstoff* nur sehr langsam (etwa nach 2 Stunden), in der Wärme von +50° etwas rascher, und von *Arsenikwasserstoff* auch beim Erwärmen nicht, wiewohl sie etwas blasser werden kann.

Taucht man ferner die geschwärzten Papierstreifen in eine Lösung von Quecksilberchlorid von +30—50°, so bleibt der durch Schwefelwasserstoff geschwärzte Streifen schwarz, während die durch die 3 anderen Gase geschwärzten Streifen sich darin entfärben.

Daneben ist zu beachten, dass der *Schwefelwasserstoff* die Papierstreifen schwärzt, welche sowohl mit salpetersaurem Silberoxyd

und essigsaurem Bleioxyd als auch mit Kupfervitriol getränkt sind, während *Antimonwasserstoff* und *Arsenwasserstoff* die mit Silbersalz und Kupfersalz getränkten Streifen, aber nicht den mit Bleizucker geschwärzten Streifen schwärzen, und *Phosphorwasserstoff* nicht auf das Kupfersalz reagirt, dagegen die mit dem Silbersalz und Bleisalz getränkten Streifen schwärzt (nach einer Angabe in der ersten Mittheilung soll *Phosphordampf* nicht auf das Bleisalz reagiren).

Will man nun diese Unterscheidung in einerlei Zeit mit der Prüfung der Phosphorsäure verbinden, so muss man gleichzeitig in der vorhin angeführten Art 3 Opodeldocgläschen beschicken, die Papierstreifen für das eine mit Silbersalz, für das zweite mit Bleizucker und das dritte mit Kupfervitriol tränken, alle 3 Gläschen danach bezeichnen, neben einander stellen und nach 1 bis 2 Stunden die eintretende Färbung der Papierstreifen beschauen.

Sind dann alle 3 Streifen geschwärzt, so folgt daraus ein Gehalt an niederen Säurestufen des Schwefels ($\ddot{\bar{S}}$, $\ddot{S}$ etc.); sind nur die beiden Streifen mit Silbersalz und Bleisalz geschwärzt, so hat man es mit unoxydirtem Phosphor und dessen niederen Oxydationsstufen zu thun, und zeigen sich nur die beiden Streifen mit Silbersalz und Kupfervitriol geschwärzt, so ergeben sich daraus die Oxydationsstufen von Arsenik und von Antimon, welche dann wiederum durch die Lösung von Cyankalium unterschieden werden können. — Irreführend und unpractisch ist es, die 3 Papierstreifen in einen Kork neben einander einzuklemmen und diesen auf nur 1 Opodeldocgläschen aufzusetzen.

Sollten sich alle 3 Papierstreifen schwärzen und sie mithin eine Reaction auf erzeugten Schwefelwasserstoff bekunden, so können daneben selbstverständlich auch noch Arsenik, Antimon und die niedrigen Oxydationsstufen des Phosphors vorhanden seyn, welche dann in anderer Weise aufgesucht werden müssen (vgl. den nachher folgenden Artikel „Tartarus emeticus").

Acidum phosphoricum glaciale. Die zuerst von Brescius (Jahresb. für 1867 S. 202) entdeckte arge Verfälschung mit phosphorsaurem Natron ist auch von Martenson (Pharm. Zeitschrift für Russland IX, 688) beobachtet worden. Wie die von Brescius untersuchte Säure war auch diese zu Stangen formirt, völlig farblos und klar, schwer zerbrechlich, kaum hygroscopisch, und klar in Wasser löslich. Die Lösung entwickelte mit kaustischem Natron Ammoniak und schied darauf mit Salmiak ein wenig Thonerde ab, und Alkohol verwandelte die Lösung in einen Brei von dem ausgeschiedenen phosphorsauren Natron, dessen Quantität Martenson dann bei einer genaueren Analyse zu 47,4 Procent bestimmte. — Die betreffende Phosphorsäure scheint danach auch etwas phosphorsaures Ammoniak enthalten zu haben.

Ein Gehalt von 10 Proc. phosphorsaurem Natron in der glasigen Phosphorsäure wird in „Hager's Pharmac. Centralhalle XII, 104" weder für eine Verunreinigung noch für eine Verfälschung erklärt, weil eine völlig reine glasige Phosphorsäure nicht allein

schwerer darstellbar, sondern auch wegen ihrer zähen und hygroscopischen Beschaffenheit für den Apotheker eine lästige Waare sey. — Hiergegen lässt sich jedoch einwenden, dass man in den Fabriken nicht 10, sondern wie vorhin angegeben wurde, 47,4 Proc. phosphorsaures Natron zusetzt, dass nach Brescius eine so grosse Menge dazu gesetzt werden muss, wenn man dadurch eine harte Glasmasse erzielen will, und dass man also einen so grossen, in Fabriken wohl immer gemachten Zusatz doch gewiss eine grobe Verfälschung wird nennen müssen.

Arsenicum. Arsenik.

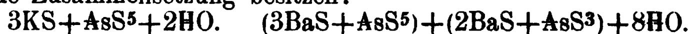
Die Verbindungen des *Arseniks* mit *Schwefel* sind von Nilsson (Berichte der deutsch. chem. Ges. in Berlin IV, 989) gründlich erforscht worden, und ist Derselbe in Folge einer sorgfältigen Prüfung aller bisherigen Angaben darüber und eigner Versuche zur Ueberzeugung gekommen, dass nur 3 wirklich chemische Verbindungen, AsS^2, AsS^3 und AsS^5 existiren, und die, namentlich von Berzelius, sonst noch aufgestellten Körper, As^6S, AsS^{10} und AsS^{18} als Gemenge betrachtet werden müssen.

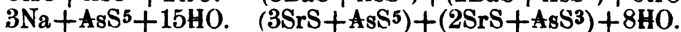
a. Das AsS^2 ist der bekannte rothe *Realgar*, und es kann mit Sulfureten keine Schwefelsalze hervorbringen.

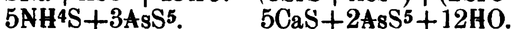
b. Das AsS^3 ist das bekannte gelbe *Auripigment*, und bildet mit Sulfureten die sogenannten *Sulfarsenite*, welche amorph und braun gefärbt sind. Es ist daher in der That ein wahres *arseniges Sulfid* und die Sulfarsenite, welche es bildet, enthalten nur 1 Atom von den Sulfureten auf 1 Atom des Sulfids, wenn man sie unter gewöhnlichen Umständen sättigt. Sie entsprechen daher der allgemeinen Formel $RS + AsS^3 + xHO$. Nur von Strontium wurde eine der Formel $2SrS + AsS^3$ entsprechende Verbindung erhalten. Aber beim Verdunsten ihrer Lösung im luftleeren Raume entwickeln sie Schwefelwasserstoff, wodurch an Sulfureten reichere Sulfarsenite entstehen, welche 2, 3 und beim Calcium selbst 7 Atome von dem Sulfuret auf 1 Atom AsS^3 enthalten, und welche oft gut krystallisiren. Von Ammonium kann jedoch bei dem Verdunsten ausschliesslich nur $NH^4S + AsS^3$ erhalten werden, und beim Verdunsten der Lösungen von $KS + AsS^3$ und $NaS + AsS^3$ erzeugen sich unter Abscheidung von metallischem Arsenik die entsprechenden Sulfarseniate $= 3KS + AsS^5$ und $3NaS + AsS^5$, wie solches schon im Jahresberichte für 1854 S. 86 vorgelegt worden ist. — Umgekehrt können aus den nach der Formel $RS + AsS^3$ zusammengesetzten Sulfarseniten durch Behandeln mit Wasser die Sulfurete partiell ausgezogen und dadurch an AsS^3 reichere Sulfarsenite erzeugt werden; so geben 2 $(KS + AsS^5)$ dabei zuerst KS ab und lassen $KS + 2AsS^3$ übrig, wovon dann bei weiterem Kochen wiederum 2 Atome 1 KS abgeben und $KS + 3AsS^3$ zurücklassen; ähnlich gibt $CaS + AsS^3$ mit kaltem Wasser ein braunes $CaS + 4AsS^3$ und mit warmem Wasser ein gelbes $CaS + 9AsS^3$. So weit wie nachgewiesen existiren also ausser den *neutralen* Sulfarseniten auch *basische*,

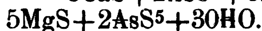
welche 2, 3 und 7 Atome Sulfurete auf 1 Atom AsS^3 enthalten, und *saure*, worin 2, 3, 4, 6 und 9 Atome AsS^3 auf 1 Atom der Sulfurete gebunden sind.

c. Das AsS^5 ist das bekannte *Arseniksulfid*, welches nur aus Sulfarseniaten durch Säuren ausgefällt erhalten werden kann. Aber so, wie es dabei ausgeschieden wird, ist es nach Nilsson ein Schwefelsalz, welches der Formel $3HS+AsS^5$ entspricht, und welches erst durch langes Kochen mit Wasser in reines AsS^5 und in weggehenden Schwefelwasserstoff zerfällt. Mit den Sulfureten bildet dasselbe die sogenannten Sulf*arseniate*, welche so, wie sie sich beim Auflösen von AsS^5 in den alkalischen Sulfhydraten erzeugen, folgende Zusammensetzung besitzen:


$3KS+AsS^5+2HO$. $(3BaS+AsS^5)+(2BaS+AsS^3)+8HO$.


$3Na+AsS^5+15HO$. $(3SrS+AsS^5)+(2SrS+AsS^3)+8HO$.


$5NH^4S+3AsS^5$. $5CaS+2AsS^5+12HO$.


$5MgS+2AsS^5+30HO$.

Die Zusammensetzung ist also mehrfach verschieden, und unerwartet ist wohl die theilweise Reduction des AsS^5 zu AsS^3 beim Auflösen in Schwefelbarium und Schwefelstrontium.

Nachweisung des Arseniks. Das Verfahren zur Entdeckung von Arsenik nach Kessler & Bettendorff (Jahresb. für 1869, 222 und für 1870, 255) mittelst Zinnchlorür ist auf Almén's Veranlassung von Hoffsted & Loven (Upsala Läkareförenings Förhandlingar VI, 257) sowohl beim Brechweinstein als auch bei der Salzsäure mit vortrefflichem Erfolge geprüft worden. Sie wandten dabei jedoch nicht die von Bettendorff empfohlene, durch völliges Sättigen von rauchender Salzsäure mit Zinnfolie und nach Abfiltration eines Ueberschusses von der letzteren durch Asbest noch mit Salzsäuregas imprägnirte, daher rauchende Lösung von Zinnchlorür an, sondern statt derselben nach den Angaben von Hager (Jahresb. für 1870 S. 256 und 327) das feste Zinnchlorür $= SnCl+2HO$ unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure mit dem Bemerken, dass die Herstellung der Bettendorff'schen Zinnlösung sehr viele Schwierigkeiten involvire.

Wenn das feste Zinnchlorür völlig richtig beschaffen ist, so wird es gewiss dieselben Dienste leisten; nun aber verwandelt sich dasselbe, besonders wenn man es in Wasser aufgelöst hat, bekanntlich durch den Sauerstoff der Luft sehr leicht in unlösliches Zinnoxychlorid und kann dasselbe, wenn man es nicht selbst bereitet hat, auch sehr verfälscht worden seyn (Jahresb. für 1868 S. 259). Ref. hat aber weder in der Sättigung der rauchenden Salzsäure mit Zinnfolie, noch in der Imprägnirung der durch Asbest abfiltrirten Lösung mit Salzsäuregas erhebliche Schwierigkeiten erkannt, und gefunden dass, wenn man dieses Reagens für die sich bekanntlich auch bei vielen anderen Gelegenheiten sehr häufig wiederholenden Prüfungen auf Arsenik in grösserer Menge dargestellt hat, die Anwendung desselben nicht allein bequemer, sondern auch aus den vorhin angeführten Gründen immer sicherer, wie die des festen Salzes ist.

Was den von Hager geforderten Zusatz von concentrirter Schwefelsäure anbetrifft, dessen Nothwendigkeit ich im Jahresberichte für 1870 S. 326 fraglich stellte, so hat er nach Hoffstedt & Lovén auch keinen anderen Zweck dabei, als dass er eine Erhitzung in der Probeflüssigkeit hervorbringt und eben dadurch die Reduction und Abscheidung des Arseniks beschleunigt, mithin durch Erwärmen über der Spiritusflamme völlig ersetzt werden kann, was auch in den Fällen geschehen muss, wo die Probeflüssigkeit oder die Schwefelsäure zu verdünnt sind, um die befördernde Wirkung der Wärme, wenn man sie wünscht, hervorbringen zu können. In der Kälte erfolgt die Reaction sonst gleichwohl, natürlich aber langsamer.

Das Speciellere über die Nachprüfung, so wie auch über die Reinigung der Salzsäure mit Zinnchlorür nach Hoffstedt & Lovén wird nachher beim „Tartarus stibiatus“ und bei „Acidum muriaticum“ mitgetheilt werden.

Stibium. Antimon.

Unter der Ueberschrift „Beiträge zur Kenntniss des Antimons“ hat Unger (Archiv der Pharmacie CXCVII, 193—218 u. CXCVIII, 1—20) eine 46 Seiten umfassende Abhandlung herausgegeben, worin er seine mehrseitigen Beobachtungen und Ansichten mittheilt, welche er insbesondere bei der Darstellung des Goldschwefels in der Fabrik von De Haen etc. zu Linden vor Hannover gemacht hat, aber etwas verworren und theilweise nicht so motivirt, um klar herauszufinden, was unseren bisherigen Kenntnissen thatsächlich widerspricht und was die Abhandlung wirklich Neues involvirt. Das über die officinellen Antimonpräparate Besprochene findet sich in den einzelnen Abschnitten der Abhandlung zerstreut, und werde ich dieselben hier der Reihe nach vorführen, um den Inhalt derselben kurz darzustellen.

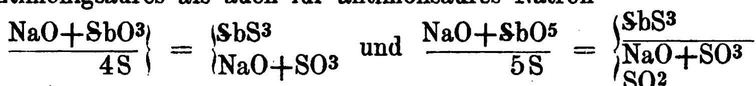
1. *Natriumsulfantimoniat* = $SbS^5 + 3NaS + 18HO$. Durch Analyse dieses im reinen Zustande dargestellten Salzes zeigt Unger, dass dasselbe wirklich die durch die hinzugefügte Formel ausgedrückte und schon lange festgestellte Zusammensetzung besitzt, dass die Krystalle desselben an der Luft langsam verwittern und über Schwefelsäure bei einem 17tägigen Stehen 13 Atome Wasser verlieren, so dass dann nur noch 5 Atome davon übrig geblieben sind, und dass dem metallischen Antimon wirklich das von Rose (Jahresb. für 1857 S. 90) rectificirte Aequivalentgewicht = 1508,67 zukommt.

2. *Goldschwefel.* Diesem Präparat hat Unger keinen besonderen Abschnitt gewidmet, darüber aber dem folgenden Artikel „Antimonsaures Natron“ eine Notiz angefügt, worin er die Beobachtung mittheilt, dass man dem reinen und richtigen Goldschwefel = SbS^5 mit Schwefelkohlenstoff etwa 5,66 Proc. Schwefel entziehen könne, woraus er zu folgern geneigt ist, dass 3 Atome Goldschwefel disponirt werden, 2 Atome Schwefel (nach Rechnung

= 5,33 Proc.) an den Schwefelkohlenstoff abzugeben, um in die Verbindung $= SbS^3 + 2SbS^5$ überzugehen. Wäre dieses richtig, so würde der von Wurtz (Jahresb. für 1870 S. 261) im Goldschwefel mechanisch beigemengt gefundene Schwefel, wenigstens theilweise, von einer solchen Zersetzung desselben hergerührt haben können, und der Schwefelkohlenstoff überhaupt kein geeignetes Mittel seyn, um im Goldschwefel mechanisch beigemengten Schwefel nachzuweisen.

Unger will ferner gefunden haben, dass der *reine* Goldschwefel zur Abgabe von 2S und Reduction zu schwarzem SbS^3 eine stärkere Erhitzung erfordert, als wenn er entweder mit Schwefel oder mit Antimon-Oxyden gemengt ist und erhitzt wird. Mit dem freien Schwefel ist das Factum kaum erklärlich, aber mit den Antimonoxyden leicht dadurch, dass diese den Goldschwefel reduciren. Dadurch erklärt Unger die Erfahrung, dass zum Vulcanisiren (Schwefeln) des Caoutchoucs nur ein von jenen mechanischen Beimengungen freier Goldschwefel angewandt werden könne, welcher erst in der Temperatur Schwefel abgebe, die für den Eintritt desselben in das Caoutchouc als nöthig befunden worden ist.

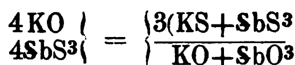
3. *Antimonsaures Natron.* Diesem Salz legt Unger eine besondere Bedeutung bei, weil es bei der Bereitung des Natriumsulfantimoniats (ohnstreitig nach Mitscherlich's Vorschrift — Jahresb. für 1870 S. 263) in beträchtlicher Menge auftrete. Er hat es daher auf verschiedene Weise darzustellen gesucht, dann analysirt und dabei gefunden, dass die Zusammensetzung desselben je nach der Erzeugung in dem Verhältniss sowohl zwischen Natron und Antimonsäure als auch zwischen Salz und Wasser sehr variiren kann. — Die Analyse geschah einfach auf die Weise, dass der Wassergehalt nach dem Verlust beim Glühen bestimmt und eine andere Portion davon mit einer geeigneten Menge von Schwefel bis zum Verflüchtigen des etwa überschüssigen Schwefels geglüht wurde, wodurch sich nach folgender Gleichung sowohl für antimonigsaures als auch für antimonsaures Natron



$$\frac{NaO + SbO^3}{4S} = \begin{cases} SbS^3 \\ NaO + SO^3 \end{cases} \text{ und } \frac{NaO + SbO^5}{5S} = \begin{cases} SbS^3 \\ NaO + SO^3 \\ SO^2 \end{cases}$$

stets ein Gemisch von Dreifach-Schwefelantimon und schwefelsaurem Natron erzeugte (bei der Antimonsäure mit Entwickelung von schwefliger Säure), woraus das schwefelsaure Natron leicht mit Wasser ausgezogen werden konnte, um dann sowohl dieses wie das SbS^3 zu wägen und zu berechnen. In dieser Art analysirte Unger 4 Proben von antimonsaurem Natron, erhalten durch

a) Kochen von Spiessglanz (soll wohl natürliches SbS^3 seyn) mit Kalilauge und Fällen der erzielten und filtrirten Lösung mit Natronlauge. Das Product entsprach der Formel $NaO + SbO^5 + 7HO$. Wie aber hier *Antimonsäure* erzeugt worden seyn konnte, ist nicht einzusehen, indem man bekanntlich beim Kochen von SbS^3 mit Kalilauge nach der Gleichung



$$\left.\begin{matrix}4KO\\4SbS^3\end{matrix}\right\} = \left\{\frac{3(KS+SbS^3}{KO+SbO^3}\right.$$

eine gemeinschaftliche Lösung von Kaliumsulfantimonit und von antimonigsaurem Kali erhält, aus welchem letzteren durch Natronlauge wohl *antimonigsaures* Natron, aber kein antimonsaures Salz ausgefällt werden kann. Darüber weiter unten ein Mehreres.

b) Kochen der von dem vorhergehenden Präparat abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefel, wobei es sich abscheidet. Der hier erhaltene Niederschlag entsprach der Formel = $NaO+SbO^5+6HO$. Hier ist die Bildung dadurch erklärlich, dass dabei durch den Schwefel dieselben Verhältnisse vorliegen wie bei der Bereitung des Natriumsulfantimoniats nach Mitscherlich's Vorschrift.

c) Kochen von Spiessglanz (natürlichem SbS^3?) mit Kalilauge und Schwefel (ohne Angabe der Verhältnisse von diesen Ingredienzen) und Fällen der filtrirten Lösung mit Natronlauge. Der Niederschlag wurde nach der Formel $6NaO+5SbO^5+38HO$ zusammengesetzt gefunden. Dass hier ein antimonsaures Natron vorlag, kann nicht bezweifelt werden, weil die Lösung nach Jahresbericht für 1870 S. 268 eine gemeinschaftliche Lösung von Kaliumsulfantimoniat und antimonsaurem Kali seyn musste, aus welchem letzteren dann die Natronlauge das analysirte Präparat ausfällte.

d) Durch Auflösen des antimonsauren Natrons, was sich bei der Erzeugung des Natriumsulfantimoniats nach Mitscherlich's Methode (Jahresb. für 1870 S. 263) ausscheidet, in Salzsäure, Vermischen der Lösung mit Weinsäure und Fällen mit Natronlauge. Der Niederschlag konnte folglich nur ein antimonsaures Natron seyn, welches Unger ebenfalls nach der Formel $6NaO+5SbO^5+38HO$ zusammengesetzt fand. — Unger vermuthet, dass diese Verbindung in dem Rückstande enthalten ist, welcher bei der Bereitung der Lösung des Natriumsulfantimoniats nach Mitscherlich's Vorschrift zurückbleibe.

4) *Crocus Antimonii.* Bekanntlich versteht man im Allgemeinen unter diesem Namen sehr zahlreiche, meist alkalihaltige Gemische oder Verbindungen zwischen Antimonoxyd und Dreifach-Schwefelantimon, die sich bei verschiedenen Behandlungen des natürlichen SbS^3 erzeugen. Unger bezeichnet damit den amorphen, gelben, nach dem Auswaschen und Trocknen bräunlich ocherfarbigen Körper, der sich gleich anfangs als ungelöst erzeugt, wenn man Dreifach-Schwefelantimon mit Kali behandelt. Bei der Analyse fand er ihn nach der Formel $3(SbS^3+HO)+6(KO+SbO^3)+2SbO^3$ zusammengesetzt. Er lässt es jedoch dahin gestellt seyn, ob ein solches Product stets dieselbe Zusammensetzung besitze, aber dagegen ist er der Ansicht, dass sich für einen in ähnlicher Weise mit Natronlauge erzeugten *Natron-Crocus* eine analoge Zusammensetzung nicht nachweisen lasse, weil sich beim Kochen von SbS^3 mit Natronlauge unlösliches *antimonsaures* Natron bilde (vgl. 3. a) und demselben beimische.

5) *Betrachtungen.* In diesem Abschnitt beginnt Unger mit einem Versuch, die Bildung von antimonsaurem Natron (s. Ab-

schnitt 3, a) neben Natron-Crocus zu erklären, wenn man Dreifach-Schwefelantimon in der Kälte mit Natronlauge behandelt, kommt dabei aber, da er bei der Erzeugung des Natriumsulfantimoniats keine Absorption von Sauerstoff entdecken konnte und dieselbe auch beim Abschluss der Luft (Jahresb. für 1870 S. 262) erfolgen sah, noch nicht ins Klare, sondern darüber durch angereihte Versuche hinweg, mit welchen er die Existenz eines schon von Faraday vermutheten, aber stets in Abrede gestellten

Zweifach-Schwefelantimons = SbS^2 wenigstens in einer Verbindung zu constatiren sich bestrebt. Der einzige Versuch, welcher etwa zur Annahme desselben führen könnte, besteht darin, dass er sehr fein präparirtes Antimonium crudum mit einer starken Lösung von Schwefelnatrium zu einem Brei anrührte und diesen auf +20 bis 30° erwärmte, wobei er das schöne Ansehen von feinzertheiltem metallischen Kupfer annahm. Wurde dieser dann mit Wasser verdünnt, so erzeugte sich eine Lösung, woraus durch Verdunsten kleine Krystalle von Natriumsulfantimoniat erhalten werden konnten, aber in viel reichlicherer Menge, wenn der Lösung noch mehr Schwefelnatrium zugesetzt worden war. Der Rückstand war dann ein Gemenge von unverändertem Antimonium crudum und einem schillernden kupferfarbigen Körper, welcher letztere durch Wasser von dem viel schwereren Ant. cr. abgeschlämmt erhalten werden konnte. Bei der Analyse dieses kupferfarbigen Körpers bekam er Resultate, welche der Formel $NaS + SbS^5 + 2HO + 3SbS^2$ entsprachen. Da aber dieser Körper bei der Behandlung mit Säure ausschliesslich nur SbS^3 abschied, so hält Unger sich zu der Annahme berechtigt, *einerseits* dass der völlig reine Körper mit dem NaS nicht $SbS^5 + 2HO + 3SbS^2$, sondern einfach nur $SbS^5 + 2SbS^2$ gebunden enthalte, dass diese Combination durch einfache Umsetzung von $3SbS^3$ entstanden und bei der Abscheidung von dem NaS durch Säure dazu auch wieder reducirt worden sey, und *anderseits* dass man ohne Berücksichtigung dieser Umsetzung zu keiner richtigen Erklärung der Bildung des Natriumsulfantimoniats gelangen werde.

6) *Theorie.* In diesem Abschnitt sucht nun Unger eine ganz nagelneue, in zahlreichen auf und neben einander folgenden Reactionen bestehende Erklärung über die Bildung von Natriumsulfantimoniat in der complicirten Art zu begründen, dass Ref. darin nicht immer klar folgen und ihm darin überhaupt nicht beistimmen kann. Es figurirt darin das in im Abschnitt 5 aufgestellte SbS^2 als intermediäres Product, ferner unterschwefligsaures Natron als ein untergeordnetes Nebenproduct etc. etc. Dass diese Theorie einen solchen Verlauf nehmen konnte, hat offenbar darin seinen Grund, dass Unger dabei von der wechselseitigen und wegen der angenommenen Bildung von Antimonsäure wahrscheinlich nicht richtig aufgefassten Reaction zwischen NaO und SbS^3 ausgeht, darauf den Einfluss des Schwefels auf die Producte erörtert etc., und dass er als theoretisch erforderlich auf 36 Theile SbS^3 22,14 Theile NaO (wasserfrei und ätzend) und 11,8 Theile Schwefel her-

ausrechnet. Dass Unger kaustische Natronlauge (und statt derselben nicht kohlensaures Natron und Kalk) zum Kochen von Antimonium crudum und Schwefel anwendet, habe ich schon im vorigen Jahresberichte S. 267 als sehr practisch bezeichnet. Vergleicht man ferner die von Unger als theoretisch erforderlich berechneten Mengen von SbS^3, NaO und S mit denen, worin sie sich nach dem vorigen Jahresberichte S. 265 gerade auf, in Natriumsulfantimoniat und antimonsaures Natron umsetzen, so findet man leicht, dass viel Schwefel und Natron übrig bleiben und dass diese dann unabhängig von dem von Mitscherlich erstrebten Process auf einander reagiren, um Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron hervorzubringen, welches letztere die Bildung der im folgenden Abschnitt von Unger besprochenen „Neuen Verbindung" leicht erklärt. Ref. kann in theoretischer Beziehung sich nur mit der schon im vorigen Jahresberichte S. 266 vorgelegten Annahme einverstanden erklären, dass das Natron, wenn man die Lösung desselben mit der Mischung von SbS^3 und S kocht, sich zu *allererst* mit diesem Schwefel in Schwefelnatrium (NaS) und in unterschwefligsaures Natron ($\dot{Na}\ddot{S}$) umsetzt, dass sich dann das NaS mit dem SbS^3 zu $NaS+SbS^3$ vereinigt, und dass dieses Natriumsulfantimonit nun auf das $\dot{Na}\ddot{S}$ und einem Rest von NaO in der Art reagirt, dass daraus schliesslich nur Natriumsulfantimoniat und antimonsaures Natron hervorgehen, wenn man auf 36 Theile (8 Atome) SbS^3 nur 14,5 (18 Atome) NaO und 6,88 Theile (16 Atome) Schwefel anwendet. Unger's Berechnung fordert auf die 36 SbS^3 mithin 7,64 NaO und 4,92 Schwefel zu viel, welche dann ihrerseits neben den genannten beiden Producten noch NaS und $\dot{Na}\ddot{S}$ hervorbringen.

Inzwischen darf das so aus den Ueberschüssen hervorgehende NaS nicht unberücksichtigt bleiben, indem es, wie Unger bei einer anderen Gelegenheit gezeigt hat, mit antimonsaurem Natron nach der Gleichung

$$\left.\begin{array}{c}NaO+SbO^5\\ \hline 8NaS\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{c}3NaS+SbS^5\\ \hline 6NaO\end{array}\right.$$

Natriumsulfantimoniat und freies Natron hervorbringen kann, woraus es sich erklärt, wie Ludwig und seine Schüler (Jahresb. f. 1870 S. 268—269) in Folge der Anwendung von überschüssigem $\dot{Na}\ddot{C}$ und S mehr Goldschwefel bekommen konnten, als wenn man nach Mitscherlichs Verfahren ganz strenge operirt, was Ref. damals von einem gewissen Aufgelöstbleiben des $NaO+SbO^5$ ableitete, worüber nun aber eine schöne Erklärung vorliegt. Es möchte demnach auch ganz practisch erscheinen, wenn man bei dem Kochen gleich von Vorn herein so viel NaO und S im Ueberschuss anwenden würde, dass das dann daraus secundär resultirende NaS das bei dem Hauptprocess erzeugte $NaO+SbO^5$ insgesammt in Natriumsulfantimoniat überzuführen vermöchte und eben dadurch alles angewandte SbS^3 in SbS^5 verwandelt erhalten würde. Aber darum muss doch von sowohl kleinern wie grössern Ueberschüssen von NaO und S durchaus abgerathen werden, indem das dabei

auftretende Natron zwar ganz bedeutungslos ist, dagegen das mit dem NaS zugleich reichlich entstehende unterschwefligsaure Natron um so störender wird, dadurch, dass es, selbst wenn man das Natriumsulfantimoniat zur Fällung von Goldschwefel auch auskrystallisiren lassen wollte, mehr oder weniger mit in die Krystalle desselben eingeht, worüber noch der folgende Abschnitt der Abhandlung handelt.

7. *Neue Verbindung.* In diesem Abschnitt weist Unger als neu und sehr wichtig nach, dass aus Lösungen, welche unterschwefligsaures Natron enthalten, neben dem Natriumsulfantimoniat in seinen characteristischen hellgelben Tetraedern, leicht auch ein anders geformtes Salz anschiesst und dass dieses ein nach der Formel $(3NaS+SbS^5)+2(NaO+S^2O^2)+40HO$ zusammengesetztes Doppelsalz von 1 Atom Natriumsulfantimoniat und 2 Atomen unterschwefligsaurem Natron ist, aus welchem der Goldschwefel, wenn man ihn daraus fällen wollte, jedenfalls eine reichliche Menge von beigemengtem freien Schwefel bekommen würde. Wir müssen also in den Laugen, woraus man das Natriumsulfantimoniat krystallisiren lassen will, so viel wie möglich bei ihrer Bereitung einen Gehalt an unterschwefligsaurem Natron zu vermeiden streben und jedenfalls die von dem Natriumsulfantimoniat erhaltenen Krystalle von denen dieses Doppelsalzes fern halten, wozu die folgende Beschreibung desselben völlig befähigt.

Die Krystalle dieses Doppelsalzes sind nämlich nur schwach und etwa wie Chlorgas gefärbt, und bilden sechsseitige ziemlich spitze Pyramiden mit Scheitelwinkeln von 14° über die Flächen gemessen; in ihrer Form haben sie Aehnlichkeit mit der des schwefelsauren Kalis, bei dem die Scheitelwinkel jedoch stumpfer sind. Mitunter sind die Pyramiden abgestumpft, selten sind sie an beiden Enden ausgebildet, aber wo dies stattfindet, ist meistens das eine Ende weniger spitz, wie denn überhaupt Flächen von stumpferen Pyramiden öfter vorkommen; am häufigsten finden sich die Krystalle an ihrer sechsseitigen Basis aufgewachsen.

Die Krystalle schmecken hepatisch und zugleich etwas kühlend, verwittern nicht rasch, werden aber mit der Zeit undurchsichtig und braun. Löst man sie in heissem Wasser bis zur Sättigung, so schiessen daraus zuerst Tetraeder von Natriumsulfantimoniat an und darauf unterschwefligsaures Natron, so dass man in dieser Weise beide Salze von einander trennen kann. Sie enthalten eine ungewöhnliche Menge von Krystallwasser, es beträgt 43,12 Procent, und schmelzen die Krystalle daher beim Erwärmen in demselben sehr leicht.

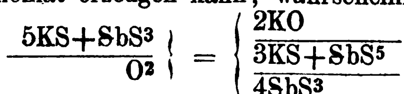
8. Die nun folgenden 14 Seiten der Abhandlung beschäftigen sich mit Versuchen, um sicher zu erfahren, ob Schwefelnatrium 3 Atome SbS^3 zu SbS^5+2SbS^2 umsetzen, ob also wirklich ein SbS^2 existiren, und ob NaS an SbS^3 zur Ueberführung in SbS^5 Schwefel abgeben kann, und durch seine Versuche glaubt Unger factisch erwiesen zu haben, dass *jene* Umsetzung wirklich stattfindet, *diese* Ueberführung dagegen nicht. Das letztere Resultat war wohl

vorauszusehen, und zum Nachweise der Umsetzung von $3SbS^3$ zu SbS^5+2SbS^2 verfolgt Unger die in den Abschnitten 3, 4 und 5 vorgelegten Angaben weiter. Zunächst fand derselbe, dass die bei der Behandlung von Antimonium crudum oder von metallischem Antimon mit einer Lösung von Schwefelnatrium beobachtete theilweise Bildung von Natriumsulfantimoniat durch aus der Luft hinzugekommenen Sauerstoff bedingt sey, indem die Menge davon um so weniger betrug, als die Luft besser davon abgehalten wurde. Darin besteht ja auch gar nichts Neues mehr, indem sich ja nur $NaS+SbS^3$ bilden konnte, gleichwie neben Crocus und antimonigsaurem Kali bei der Bereitung von Kermes minerale mit kohlensaurem Kali, woraus dann beim Erkalten das daneben entstandene Kalibicarbonat, gleichwie Säuren, alles SbS^3 als Kermes-Substanz niederschlägt, wenn man bei den Kochungen die Luft abgehalten hat, während, wenn bei denselben die Luft Zutritt hatte, durch den Sauerstoff derselben aus dem $NaS+SbS^3$ Kaliumsulfantimoniat erzeugt wird und dann aus der vom Kermes abfiltrirten Flüssigkeit mehr oder weniger Goldschwefel durch Säuren ausgefällt werden kann, und zwar nur dann. Damit zusammenhängend dürfte sich auch aus der SbO^3 die SbO^5 secundär erzeugt haben, welche Unger beim Behandeln von SbS^3 mit NaO oder KO gefunden haben will, ohne den Einfluss der Luft dabei zu erwähnen (Abschn 3, a).

Unger begann daher einen Versuch mit durch Schwefelwasserstoff aus Brechweinstein gefälltem zarten SbS^3 und Natriumsulfhydrat $=NaS+HS$ (um sicher kein oxydirtes Natrium zur Concurrenz zu bringen) in dem Atomverhältniss wie 1 : 6 in einem geschlossenen Gefässe, worin nur 26 CC. Luft mit eingeschlossen blieben. Als sich dann alles aufgelöst hatte, wurde die Flüssigkeit in absoluten Alkohol gegossen, die dadurch erfolgte Ausscheidung in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und diese Lösung verschlossen bis zum folgenden Tage ruhig gestellt; es fand sich dann nur anscheinend wenig mehr Natriumsulfantimoniat darin angeschossen, wie durch den Sauerstoff der concurrirten 26 CC. Luft hätte erzeugt werden können. Da nun aber die weitere Verfolgung des Versuchs bei völligem Abschluss der Luft zu schwierig erkannt wurde, verdünnte Unger die ganze Masse mit Wasser und verdunstete sie so oft wiederholt in Berührung mit Luft, bis sie sich völlig auflöste und dabei keine dunkle Massen mehr zurückliess. In der klaren Flüssigkeit fand Unger dann so viel Natriumsulfantimoniat, dass es $^1/_3$ des angewandten künstlichen SbS^3 entsprach, während die ausgeschiedenen dunklen Massen die übrigen $^2/_3$ desselben verwandelt enthielten, nämlich nach Unger's theoretischer Voraussetzung in Gestalt von $NaS+SbS^2$; als er sie aber analysirte, fand er sie nach der Formel $NaS+SbS^3$ zusammengesetzt, so wie sie auch mit Säuren nur SbS^3 abschieden. Hieraus folgert Unger nun, dass sich bei der Einwirkung des NaS auf das SbS^3 von dem letzteren 3 Atome umgesetzt hätten in $1SbS^5$, welches mit 3NaS das Natriumsulfantimoniat erzeugt habe, und in $2SbS^2$, welche mit 2NaS zwei Atome $NaS+SbS^2$ ge-

bildet hätten, dass aber daneben das überschüssige $\dot{Na}S$ durch den Sauerstoff und die Kohlensäure der Luft einerseits in kohlensaures und schwefelsaures Natron und anderseits in Schwefel verwandelt worden sey, welcher letztere das $NaS+SbS^2$ in $NaS+SbS^3$ übergeführt habe, zumal er in der von den dunklen Ausscheidungen abfiltrirten Flüssigkeit neben dem Natriumsulfantimoniat auch kohlensaures und schwefelsaures Natron vorfand.

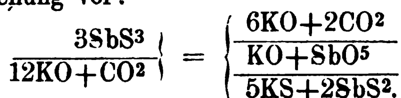
Diese offenbar auf eine nur theoretisch angenommene Umsetzung von $3SbS^3$ zu SbS^5 und $2SbS^2$ und Existenz von diesem SbS^2 gegründete Erklärung der Bildung von Sulfantimoniat bei der Behandlung von SbS^3 mit Schwefelalkalien in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft erscheint Ref. unhaltbar. Namentlich hält dieselbe nicht Stich bei der Bereitung von Kermes aus SbS^3 mit einer übergrossen Menge von kohlensaurem Kali (das $\dot{Na}\ddot{C}$ nach einigen Vorschriften verhält sich dabei den $\dot{K}\ddot{C}$ ganz analog). Die vorschriftsmässig gekochte Flüssigkeit, wenn Luft dabei ausgeschlossen war, enthält erwiesenermaassen und kann nichts anderes enthalten, als $KO+SbO^3$ und $KS+SbS^3$ in dem Atomverhältniss, wie 1 : 3, und es ist klar, dass, wenn im Verkehr mit der Luft gekocht und Sauerstoff absorbirt wird, dieser nur aus dem Sulfantimonit ein Sulfantimoniat erzeugen kann, wahrscheinlich nach der Gleichung:



$$\left.\begin{array}{c} 5KS+SbS^3 \\ \hline O^2 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 2KO \\ \hline 3KS+SbS^5 \\ \hline 4SbS^3 \end{array}\right.$$

also unter Ausscheidung von SbS^3, welches sich aber nicht zeigt, weil es sogleich von dem reichlich überschüssigen $\dot{K}\ddot{C}$ in derselben Art und wegen feiner Zertheilung viel leichter, wie das ursprüngliche Antimonium crudum, zu $KO+SbO^3$ und $KS+SbS^3$ verwandelt wieder aufgelöst wird.

9. *Kermes minerale.* In diesem Schluss-Abschnitt legt Unger endlich eine Reihe von Versuchen vor, um auf deren Resultate eine Erklärung der Entstehung und Natur dieses Präparats zu gründen, und stossen wir darin auf wesentliche Differenzen in unserem bisherigen Wissen darüber. Den Process, welcher stattfindet, wenn man das SbS^3 mit der Lösung von $\dot{K}\ddot{C}$ bis zu der Flüssigkeit kocht, aus welcher sich beim Erkalten der Kermes bekanntlich von selbst abscheidet, stellt Unger auf Grund der nach den vorhergehenden Abschnitten vermeintlich gewonnenen Resultate mit folgender Gleichung vor:



$$\left.\begin{array}{c} 3SbS^3 \\ \hline 12KO+CO^2 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 6KO+2CO^2 \\ \hline KO+SbO^5 \\ \hline 5KS+2SbS^2. \end{array}\right.$$

Wäre dieser Process der richtige, so müsste aus dem letzten Product beim Erkalten durch die, aus dem zu $KO+CO^2$ sich reducirenden Kalibicarbonat abtretende Kohlensäure SbS^2 ausgeschieden werden, aber Unger findet es selbst überraschend und unerklärbar, dass der Kermes nur SbS^3 ist. Ferner will Unger

ganz entschieden gefunden haben, dass die Sauerstoffverbindung des Antimons in der Flüssigkeit nicht antimonige Säure $= SbO^3$, sondern Antimonsäure $= SbO^5$ sey, worin er allen bisherigen Erfahrungen widerspricht, also auch unserer Ansicht, dass das mechanisch dem Kermes beigemengte Salz antimonigsaures Kali sey und dieses sehr wesentlich die Wirkungen des officinellen Kermes bedinge. Ref. ist daher der Ansicht, dass Unger's Resultate und Ansichten auch hier einer gründlichen Approbation bedürfen. Bis dahin bleiben wir wohl noch bei unserer bisherigen Theorie, welche alles ungezwungen erklärt, was über die Bildung und Natur des Kermes beansprucht werden kann.

Sulfidum stibiosum nativum. In der „Leipziger Apothekerzeitung vom 2. März 1871“ war von R... darauf aufmerksam gemacht worden, dass ein

Stibium sulphuratum nigrum crudum pulveratum im Handel aufzutreten versucht habe, welches nicht weniger als 40 Procent Quarzsand beigemischt enthalte, der beim Auflösen in Salzsäure zurückbleibe und auch schon unter einem Mikroscop darin bemerkt werden könne, und dass man daher alle Veranlassung habe, diesen argen Betrug ernstlich zu verfolgen und zu unterdrücken.

An diese Mittheilung knüpft nun Mirus (Archiv der Pharmacie CXCVI, 4) den Nachweis, dass das betreffende Antimonium crudum im August 1870 von einem Leipziger Hause bezogen gewesen sey unter der Bezeichnung *Stibium sulphuratum germanicum crudum* und zwar der Centner zu 10 Thaler, und die Bemerkung, dass auch er davon eine Portion in Stücken erhalten, dieselben aber sogleich pulvern gelassen habe, so dass er nun nicht mehr im Stande sey, die äussere Beschaffenheit der Stücke genauer zu characterisiren. In dem Pulver konnte er jedoch schon mit einer Loupe grössere und kleinere Quarztheilchen erkennen, aber beim Auflösen in Salzsäure liess dasselbe nur 30 Procent Quarzsand zurück, und sucht Mirus diese Differenz von 10 Procent wohl ganz richtig aus einer ungleichen Vertheilung des Sandes in der Schwefelantimonmasse zu erklären. Dieses Antimonium crudum hatte Mirus ausschliesslich für den Handverkauf bestimmt, und zu einem gleichen Zweck einige Monate nachher aus einer anderen Leipziger Handlung ein Antimonium crudum unter der Bezeichnung *Stibium sulphuratum hungaricum optimum* (den Centner zu 14 Thaler berechnet) bezogen, welches beim Auflösen in Salzsäure nur 15 Procent Quarzsand etc. zurückliess. Auf den Bruchflächen der Stücke von diesem Antimonium crudum konnte eine nicht unbedeutende Menge von Quarzstückchen und regulären Quarzprismen mittelst einer Loupe nicht allein gesehen, sondern auch nach einer weiteren Zerkleinerung ausgelesen werden, wiewohl hierzu wegen der gleichen Lichtreflexion der Quarz- und Schwefelantimon-Stückchen erst einige Uebung erforderlich wird, und räth Mirus daher, das Antimonium crudum immer nur in grösseren Stücken und nicht als Pulver ein-

zukaufen, um dadurch die Prüfung in der erwähnten Weise zu erleichtern.

Da nun das natürliche Grauspiesglanzerz immer mit Quarz, Schwerspath, Kalkspath etc. begleitet vorkommt, so ist Mirus der Ansicht, dass jener grosse Gehalt an Quarzsand gerade keinen Betrug involvire, indem er wohl nicht absichtlich zugesetzt, sondern bei der Vorbereitung für den Handel entweder gar nicht oder nur sehr unvollständig entfernt worden sey, und eine völlige Abscheidung wohl ziemlich schwierig seyn dürfte.

Inzwischen pflegen die genannten Mineralien zu grösseren und ohne Weiteres mit dem nackten Auge sogleich erkennbaren Massen in und an dem natürlichen Schwefelantimon gleichsam eingeschmolzen vorzukommen, so dass aussen ansitzende Partieen davon schon mehr oder weniger abgeschlagen werden können, im Uebrigen aber in dem Aussaigerungsgefäss zurückbleiben, wenn die Löcher in dem Boden desselben, durch welche das leicht schmelzbare Schwefelantimon davon abfliessen soll, nicht weiter, wie gerade nöthig, gemacht worden sind, und wenn man das natürliche Mineral dazu nicht zu Pulver zerstampft anwendet. Was daher die vorhin besprochenen an Quarzsand so ungewöhnlich reichen Proben von Antimonium crudum des Handels anbetrifft, so will es Ref. daher vielmehr scheinen, dass man sie in altherkömmlicher Weise gar nicht ausgesaigert, sondern dass man das natürliche Mineral mit den einsitzenden fremden Körpern nur einfach gepulvert und dann gleich so oder nach einfachem Zusammenschmelzen als Massen in den Handel gesetzt habe. Verhielte sich die Sache nun so, so würde sich darin doch immer eine niemals üblich gewesene und daher ungesetzliche Herstellung des Antimonium crudum kundgeben, welche in keiner Weise durch den billigeren Kaufpreis zu rechtfertigen wäre, für welchen Zweck man dasselbe auch zu verwenden beabsichtigt, wenn man allein nur das Ausschmelzen eines Regulus Antimonii davon ausnimmt. Die dem Prädicat Antimonium hinzugefügte Silbe *crudum* hat niemals das natürliche Mineral mit allen mechanisch an- und einsitzenden Mineralien, sondern dasselbe in dem von diesem durch sorgfältiges Aussaigern möglichst vollkommen befreiten Zustande bedeutet, um es so direct als Arzneimittel und als *rohes* Material zu allen anderen Antimonpräparaten zu verwenden, bei deren Herstellung mit einem bis zu 40 Procent Quarz enthaltenden Material man jedenfalls auf grosse Unsicherheiten und Schwierigkeiten stossen würde.

Der in den Leipziger Handelsproben angegebene Quarz könnte in Folge der mitgetheilten Nachweisung auch wohl, wenigstens theilweise Schwerspath betreffen, was noch nicht specieller verfolgt worden ist, der aber für das Präparat eine gleiche Verurtheilung verdient, und wenn man angefangen zu haben scheint, eine sorgfältige Aussaigerung zu unterlassen, so würden in der Masse mit einer Loupe erkennbare weisse Stückchen auch von Kalkspath herrühren können, die sich in Salzsäure mit auflösen, aber dann nach dem Ausfällen des Antimons durch Wasser und Schwefelwasserstoff

in der filtrirten Flüssigkeit durch Kalkreactionen leicht nachzuweisen seyn würden.

Stibium sulphuratum aurantiacum. Im vorigen Jahresberichte S. 261 habe ich eine Arbeit über den *Goldschwefel* von Wurtz mitgetheilt. Zur Vermeidung von Missverständnissen hat nun der Chimiste à la pharmacie centrale Frédéric Wurtz in Paris die Redaction der „Bunzl. Pharmaceut. Zeitung XVI, 495“ um Aufnahme der Erklärung ersucht, dass er der Verfasser jener Arbeit sey, aber nicht sein berühmter Namensvetter Prof. Wurtz.

Stibium oxydatum. Da Pharmacopoeen auch ferner an der Vorschrift festhalten zu wollen scheinen, den Brechweinstein aus einem arsenfreien *Antimonoxyd* darzustellen, welches in wohl bekannter Art aus Algarothpulver und dieses wiederum aus einer arsenfreien Lösung von Antimonchlorür in Salzsäure gewonnen worden ist, so kann es nicht auffallen, die practische Darstellung der letzteren einmal wieder in die Hand genommen zu sehen, wie solches jetzt Rieckher (N. Jahrb. der Pharmac. XXXVI, 1) anscheinend mit sehr glücklichem Erfolge gethan hat, indem sie es gerade ist, worin alle Practiker jede Verbesserung freudig begrüssen werden, während alle weiteren Operationen damit bis zum Brechweinstein eben so einfach wie leicht sind.

Chloridum stibiosum. Die alte Methode der Darstellung desselben durch Destillation von Crocus Antimonii mit Kochsalz und Schwefelsäure kann wohl durch neuere als ganz verdrängt und der Geschichte anheim gefallen angesehen werden. — Bei der von Duflos empfohlenen Auflösung des metallischen Antimons in Salzsäure unter allmäligem und vorsichtigem Zusatz von Salpetersäure entwickeln sich zu viele sehr belästigende saure Dämpfe, wie solches auch bei der Oxydation des metallischen Antimons oder Schwefelantimons mit concentrirter Schwefelsäure etc. (Jahresb. f. 1844 S. 78) der Fall ist. Kurz es haben die hier genannten gleichwie noch mehrere andere neuere Methoden erhebliche Schwierigkeiten und Widerwärtigkeiten in Gefolge, und am aller unangenehmsten ist wohl das von neueren Pharmacopoeen vorgeschriebene Auflösen von Schwefelantimon in Salzsäure und nachherige Verdunsten der Lösung, um etwa vorhandenes Arsenik daraus zu verflüchtigen (Jahresb für 1869 S. 201), und zwar wegen der dabei stattfindenden Entwicklung sehr bedeutender Mengen von Schwefelwasserstoff, welche unverhältnissmässig widerwärtiger wird, je grössere Mengen man in Arbeit nimmt, so dass vielleicht kein Fabrikant im Grossen danach arbeitet. Wegen dieses Uebelstandes unterwarf nun Rieckher das von Lindner (Jahresb. für 1869 S. 202) empfohlene Behandeln von Schwefelantimon mit einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid einer experimentellen Prüfung und fand, dass dabei zwar die Entwickelung von Schwefelwasserstoff völlig beseitigt ist, dass aber auch sie ohne Weiteres so mit Uebelständen

und Schwierigkeiten verbunden ist, um nicht practisch brauchbar genannt werden zu können, offenbar die Folge davon dass, wie so häufig, eine Operation bei grösseren Mengen anders verläuft, wie bei kleinen Mengen, mit welchen Lindler wahrscheinlich arbeitete. Wie es scheint, so macht die Entfernung des vielen dabei sich ausscheidenden Schwefels mittelst Asbest gerade keine besonderen Schwierigkeiten; dagegen trat bei dem Erhitzen des Schwefelantimons mit der neutralen Eisenchloridlösung nicht allein ein so stossendes Kochen auf, dass stets ein Rühren erforderlich wurde, bei dem wirkliches Sieden nicht erreicht werden konnte, sondern auch eine Entwickelung von salzsauren Dämpfen und Abscheidung einer basischen Verbindung in der Art ein, dass die Operation bald abgebrochen werden musste, um sie (zur Auffangung und Beseitigung der salzsauren Dämpfe) versuchweise in einer Retorte mit Abänderung der Materialien etc. zu wiederholen.

Rieckher verwandte sowohl zu dem besprochenen als auch zu diesem neuen Versuch 17 Unzen Schwefelantimon, und berechnet nach der ganz richtig vorgelegten Verwandlungsformel ($SbS^3 + 3FeCl^3 = SbCl^3 + 6FeCl + 3S$) als dazu erforderlich 50 (nach Rechnung 49,34) Unzen von der officinellen *Eisenchloridlösung*, welche bekanntlich 1,48 spec. Gewicht hat und 15 Procent metallisches Eisen = 43,52 Proc. $FeCl^3$ enthält. Darin liegt offenbar ein Fehler, denn es ist das Atomgewicht des Schwefelantimons = 2110,92 und das des wasserfreien Eisenchlorids = 2031,45, und bedarf 1 Atom des ersteren 3 Atome des letzteren, so verlangen 17 Unzen SbS^3 schon 49,08 Unzen *wasserfreies* $FeCl^3$ und von dem officinellen Liquor folglich 112,55 Unzen zur völligen Verwandlung. Rieckher hat auch gewiss diese Menge davon angewandt, indem er sonst nicht das nachher damit anzuführende Resultat erzielt haben könnte, und hat er daher wahrscheinlich sagen wollen, dass die 17 Unzen SbS^3 zur Verwandlung 50 Unzen *festes* $FeCl^3$ bedürften, welche kleine Menge mehr bei solchen Processen ja auch zweckmässig und selbst wenigstens nöthig seyn dürfte.

Dieses Mal verdünnte Rieckher die etwas fraglich erscheinende Menge des officinellen Eisenchloridliquors mit $^1/_4$ ihres Gewichts Wasser und $^1/_{20}$ ihres Gewichts Salzsäure, goss die Mischung in eine Retorte auf das fein präparirte Antimonium crudum und begann das Erhitzen, aber auch hierbei fand ein solches Stossen der Flüssigkeit statt, dass nur durch allmäliges Hineinbringen einer grossen Menge von Granatkörnern (weil Glassplitter nichts nützten) die Operation vollendet werden konnte. Das Product wurde dann in eine Porcellanschale gebracht, darin mit kleinen Mengen Wasser allmälig und so lange verdünnt, als dieses ohne Fällung von Algarothpulver geschehen konnte, ruhig gestellt, nach 24 Stunden die grünlich braune Flüssigkeit klar abgegossen, der Rest derselben aus dem Bodensatz (Schwefel) auf einem mit Asbest verstopften Trichter dazu tropfen gelassen und völlig mit Wasser ausgefällt, wobei das Algarothpulver sehr voluminös auftrat, dann aber auf einem Filtrum allmälig zu einem schweren und

missfarbigen Krystallpulver zusammensinterte, welches gewaschen und getrocknet von den angewandten 17 Unzen Schwefelantimon nur 13,5 bis 13,75 Unzen, mithin etwa 80 Procent von demselben betrug. (Rieckher berechnet danach 94,8 Procent, aber eine Berechnung gibt nur 93,82 Procent.) Der Verlust von 13,82 Procent betrifft Unvermeidliches, aber auch fremde Einmischungen in dem Antimonium crudum und einem unzersetzten Theil desselben, wodurch der ausgeschiedene Schwefel dunkel gefärbt war.

Auch ganz abgesehen von diesem Verlust und der völlig vermiedenen Entwickelung von Schwefelwasserstoff kann man das Verfahren doch wohl weder einfach und leicht, noch wegen der grossen Menge von dem dazu nöthigen Eisenchlorid billig und vortheilhaft nennen, wodurch Rieckher veranlasst wurde, das Verfahren weiter zu verfolgen, und da fand er denn bald, dass sich fein gepulvertes *metallisches* Antimon in einer Eisenchloridlösung von 1,32 spec. Gewicht beim Erhitzen ohne erhebliches Stossen weit leichter, rascher und natürlich ohne Abscheidung von Schwefel auflösen lässt, so dass es jetzt nur noch darauf ankam, die dazu nöthige grosse Menge von Eisenchloridlösung einfach und billig herzustellen, welche Aufgabe er durch Behandeln von Blutstein (da dieser aber theuer und kaum mehr zu haben ist, wird der sehr billige sogenannte rothe Glaskopf dieselben Dienste leisten) mit roher Salzsäure mit Erfolg zu lösen suchte; übergiesst man denselben möglichst fein präparirt in einer Retorte mit der 5fachen Menge von der rohen Salzsäure und erhitzt vorsichtig, so erfolgt allmälig Lösung, allerdings auch unter Entweichen von salzsauren Dämpfen und häufigen Stossen, aber bei einiger Vorsicht doch in der Art, dass man nach 1½stündigem Kochen eine in so weit gesättigte Lösung erzielen kann, dass sie nach dem Sedimentiren und klaren Abgiessen direct zum Auflösen des metallischen Antimons anwendbar ist, zumal sie etwas überschüssige Salzsäure enthält und dadurch eine gewisse Verdünnung der Antimonlösung mit Wasser gestattet, um dieselbe leichter und vollständiger von ungelösten Körpern absondern zu können. Hierbei glaubte Rieckher auch den Versuch machen zu sollen, ob nicht beide Processe, d. i. die Lösung des Eisenoxyds in Salzsäure und darauf die des Antimons (welches bekanntlich von Salzsäure nicht angegriffen wird) in dem fortwährend entstehenden Eisenchlorid zu einer Operation vereinigt werden könnten, und entsprach auch der Verlauf derselben ganz seiner Erwartung, nur war es wichtig, das dabei auftretende stossende Kochen möglichst zu verhindern und gelang ihm dies auch vortrfflich dadurch, dass er die Retorte mit den Materialien in einen eisernen Grapen von der Breite, dass zwischen der Wand desselben und der Retorte ringsum ein ½ bis ¾ Zoll breiter Raum blieb, und auf dessen Boden ein trockner Ziegelstein gelegt worden war, bis auf diesem ruhend einschob, und den Raum zwischen Retorte und den Grapenwänden (anstatt mit Sand) mit Eisendrehspänen ausfüllte. Beim Erhitzen des Grapens wirkte nun die Wärme weniger von unten als von den Seiten auf die Retorte, so dass in Folge

dessen ein ruhiges Sieden stattfand, wenn in die Retorte auch noch Granatkörner eingelegt worden waren.

Demzufolge brachte Rieckher in die Retorte 2 Pfund präparirten Blutstein, 1 Pfund fein pulverisirtes metallisches Antimon, 1 Pfund Granatkörner und 10 Pfund rohe Salzsäure (von 1,16 spec. Gewicht?), und nach einem 3- bis 4-stündigen ruhig vor sich gehendem Kochen war die Lösung des Antimons vollendet. Nach dem Erkalten wurde bis zum Beginnen einer Ausscheidung von Algarothpulver mit Wasser verdünnt (was genügend geschehen konnte, weil von der Salzsäure nach dem Lösen des Eisenoxyds noch etwa $1^1/_2$ Pfund übrig bleiben mussten, wovon allerdings ein gewisser Theil unverändert abdestillirt) und zum Sedimentiren ruhig gestellt. Dann wurde die Flüssigkeit klar abgegossen, der Rückstand sammt Granaten auf einem mit Asbest verstopften Trichter abtropfen gelassen, mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen, und aus der gesammten Flüssigkeit alles Antimon durch Wasser als Algarothpulver ausgefällt, welches hierbei rein weiss erhalten wurde und nur dann etwas missfarbig war, wenn es länger unabfiltrirt in der Flüssigkeit liegen blieb. Nach der Berechnung sollten 2 Pfund Antimon nahe $2^2/_3$ Pfund Algarothpulver geben, wie viel erhalten wurde, ist nicht angegeben worden, aber Rieckher glaubt in dieser letzteren Operationsweise ein nicht allein empfehlenswerthes sondern auch vortheilhafteres Verfahren zur Darstellung von Algarothpulver gefunden zu haben, als wenn man Schwefelantimon verwendet, weil dieses in Rücksicht auf den Metallgehalt einen höheren Kaufwerth hat, wie das käufliche metallische Antimon, und weil das Schwefelantimon sich nicht, wie ein Versuch lehrte, zugleich mit Eisenoxyd und Salzsäure behandeln lässt, offenbar weil es von dieser leichter und rascher als das Eisenoxyd aufgelöst wird.

Wenn aber Rieckher angibt, dass das metallische Antimon immer ärmer an Arsenik seyn müsse, wie das zur Bereitung desselben angewandte Schwefelantimon, und dass es sich auch deswegen zur Bereitung des Algarothpulvers mehr wie dieses empfehle, so ist dieses nur richtig, wenn es nach der Methode von Berthier ausgeschmolzen und dabei nicht mit Arsenik absichtlich versetzt worden ist, wie solches zur Hervorbringung des beliebten grossblättrigeren Gefüges geschehen soll. Man könnte der Sicherheit wegen das Antimon auch selbst ausschmelzen, aber dann geht der genannte Vortheil verloren, und anderseits hat ein etwas grösserer oder geringerer Gehalt an Arsenik auch keine Bedeutung, indem Rieckher gefunden hat, dass derselbe, wenigstens theilweise mit in die durch Eisenchlorid erzeugte Lösung von Antimonchlorür übergeht, mag man metallisches Antimon oder Schwefelantimon dazu anwenden, und wird auch die rohe Salzsäure wohl meist einen Zuschuss von Arsenik hinzufügen, so dass, wenn man das Algarothpulver frei von Arsenik haben will, wie solches gesetzlich verlangt wird, dasselbe aus der erzielten und geklärten Lösung von Antimonchlorür vor der Ausfällung des Algarothpulvers mit Was-

ser erst noch entfernt werden muss, wobei es dann gar nicht darauf ankömmt, ob ein wenig mehr oder weniger Arsenik in Gestalt von Arsenikchlorür vorhanden ist, indem die Entfernung ganz einfach durch destillirendes Verdunsten in einer Retorte geschieht, bis schliesslich auch Antimonchlorür mit überzugehen anfängt; das gesammte Arsenikchlorür befindet sich dann in der in der Vorlage condensirten verdünnten Salzsäure aufgelöst und kann daraus durch Schwefelwasserstoff als reines gelbes Schwefelarsenik ausgefällt werden. Von der Brauchbarkeit dieser Behandlung hat sich auch Rieckher aufs Neue wieder überzeugt. Ebenso hat Derselbe gezeigt, dass auch reines Schwefelarsenik, wenn man es mit einer Lösung von Eisenchlorid kocht, in Arsenikchlorür verwandelt wird, was beim Kochen schon mehr oder weniger weggeht, und dass selbst Schwefelblei, welches sehr gewöhnlich im Ant. crudum vorkommt, durch Eisenchlorid in Chlorblei übergeführt wird, was auch wohl mit metallischem Blei der Fall seyn dürfte, aber Rieckher hat nicht nachgewiesen, ob bei einem etwaigen Gehalt an Blei in den Materialien auch das gefällte Algarothpulver bleihaltig niederfällt. Enthält das Schwefelantimon und metallische Antimon auch Kupfer, so dürfte dieses von dem Eisenchlorid gewiss auch mit aufgelöst werden, aber nachher mit dem Algarothpulver sicher nicht mit niederfallen.

Die Prüfung der zur Fällung von Algarothpulver vorbereiteten Lösung auf Arsenik hat Rieckher sowohl nach dem von Stromeyer als auch von Bettendorff (Jahresb. für 1870 S. 256 u. 257) angegebenen Verfahren ausgeführt und, wenn beider Methoden ein negatives Resultat ergaben, daraus auch ein arsenikfreies Algarothpulver, Antimonoxyd und Brechweinstein erhalten. Zeigt sich dabei aber noch ein Gehalt an Arsenik, so muss das destillirende Verdunsten noch weiter fortgesetzt werden. Nach Rieckher kann das Arsenik aber auch aus der noch nicht destillirend verdunsteten, neben Antimonchlorür und Eisenchlorür noch Eisenchlorid und freie Salzsäure enthaltenden Lösung durch Schwefelwasserstoff nach Stromeyer's Prüfungsweise abgeschieden werden; jede eintretende Blase erzeugt entsprechend rothes Schwefelantimon und gelbes Schwefelarsenik, so wie auch durch Reduction des Eisenchlorids noch freien Schwefel, aber beim Umschütteln löst sich das erstere wieder auf, während das Gemenge von Schwefel und Schwefelarsenik abgeschieden wird, und ist, wenn dieses nicht mehr stattfindet, die Flüssigkeit als frei von Arsenik anzusehen.

Das Antimonoxyd hat übrigens wohl keine andere Verwendung mehr als die zur Bereitung von Brechweinstein, und sollte es wider alles Erwarten irgend eine Bedeutung haben, dass man dasselbe dazu aus zuvor erzeugtem Algarothpulver in bekannter Art herstellen müsste, so kann es Ref. nach seinen practischen Erfahrungen nur für das Einfachste, Schnellste und Angenehmste halten, wenn man nach der im Jahresberichte für 1869 S. 204 beschriebenen Methode zuerst Antimonoxyd darstellt, dasselbe nach dem Auswaschen in Salzsäure löst, das Ungelöste durch Asbest ab-

filtrirt, das Filtrat auf Arsenik prüft und denselben, wenn er sich darin zeigen sollte, auf die eine oder andere Weise, wie sie vorhin angegeben wurden, daraus entfernt, nun Algarothpulver daraus fällt, dasselbe mit kohlensaurem Natron in Antimonoxyd verwandelt und damit dann den Brechweinstein bereitet.

Lovén (Upsala Läkareförenings Förhandlingar VI, 263) hat wiederum die lange bekannte Thatsache bestätigt gefunden, dass man aus einer Arsenikchlorür enthaltenden Antimonchlorürlösung durch Wasser auch ein arsenikhaltiges Algarothpulver, aus diesem wiederum mit kohlensaurem Natron ein arsenikhaltiges Antimonoxyd und aus diesem endlich einen arsenikhaltigen Brechweinstein bekommt, dass man also zur Vermeidung des Gehalts an Arsenik in diesen Präparaten zunächst eine arsenikfreie Lösung von Antimonchlorür darstellen muss, und er hat dann durch Versuche nachgewiesen, unter welchen Umständen man aus einem arsenikhaltigen Antimonium crudum mit Salzsäure von 1,17 spec. Gewicht direct eine solche Lösung arsenikhaltig oder arsenikfrei bekommt:

a. *Arsenikhaltig* wird die Lösung erhalten 1) wenn man das lävigirte Schwefelantimon mit der 4fachen Menge Salzsäure von genannter Stärke so rasch und stark wie möglich zum Sieden erhitzt, das Kochen nach beendigter Entwickelung von Schwefelwasserstoff unterbricht, die Flüssigkeit rasch erkalten lässt und nun filtrirt. Das Filtrat hatte 1,47 spec. Gewicht. 2) Wenn man dieselben relativen Mengen beider Materialien gelinde kochend auf einander wirken lässt, die Flüssigkeit nach dem Aufhören der Entwickelung von Schwefelwasserstoff langsam erkalten lässt und dann erst nach 24stündigem Stehen abfiltrirt, worauf sie 1,42 spec. Gewicht zeigte.

b. *Arsenikfrei* wird die Lösung dagegen erhalten 1) wenn man dieselben relativen Mengen der beiden Materialien vorsichtig zum Sieden erhitzt, dann so lange kocht, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt, nun langsam erkalten lässt und dann filtrirt, worauf das Filtrat 1,40 spec. Gewicht hat. 2) Wenn man dieselben Materialien rasch und stark zum Sieden erhitzt, die Wechselwirkung derselben unterbricht, wenn sich noch reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt, die Flüssigkeit rasch erkalten lässt und nun filtrirt.

Aus diesen Resultaten folgt also, dass das im Antimonium crudum enthaltene Schwefelarsenik von der Salzsäure wirklich mit aufgelöst, aber unter den genannten Umständen auch wieder ausgefällt wird, und zwar, wie Lovén wohl richtig annimmt, durch den bei der Einwirkung der Salzsäure auf das Schwefelantimon so reichlich auftretenden Schwefelwasserstoff, um so mehr, als er aus den beiden zuerst gewonnenen arsenikhaltigen Lösungen das Arsenik in der Kälte durch Schwefelwasserstoff vollständig als Schwefelarsenik niederzuschlagen vermochte.

Wiewohl man demnach unter den erwähnten Umständen aus dem Antimonium crudum mit Salzsäure direct eine arsenikfreie Lösung von Antimonchlorür hervorbringen könnte, so dürfte solches

doch wohl nicht immer, namentlich dann nicht stattfinden, wenn der Gehalt an Arsenik in den Materialien sehr gross ist, und daher räth Lovén in den Fällen, wo die erzielte Lösung sich nicht frei von Arsenik zeigt, diesen einfach dadurch zu entfernen, dass man in die kalte Lösung so lange Schwefelwasserstoff einleitet, bis ein rother Niederschlag von Schwefelantimon erfolgt, das Gefäss nun verschliesst, nach 24stündigem Stehen den Niederschlag abfiltrirt und endlich den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Erhitzen austreibt.

Diese Reinigung erscheint offenbar einfacher und angenehmer, als wenn man aus der Flüssigkeit wie bisher üblich durch Einkochen das Arsenikchlorür zu verflüchtigen sucht, was so lange fortgesetzt werden müsste, bis die rückständige Flüssigkeit sich frei von Arsenik zeigte. Eine weitere Verdunstung ist mithin nur dann nöthig, wenn sie als Liquor Stibii muriatici dienen und dazu concentrirter seyn soll.

Die Prüfungen auf Arsenik hat Lovén überall direct in den erhaltenen Lösungen mit dem von Bettendorff empfohlenen flüssigen Reagens (S. 181 d. Ber.) gemacht.

Bekanntlich tritt das bei der Behandlung des Antimonchlorürs mit Wasser sich ausscheidende

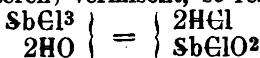
Algarothpulver im äusseren Ansehen so verschieden auf, dass die Ursache nur in einer ungleichen Zusammensetzung und in einem ungleichen Aggregatzustande liegen kann, zu deren Erforschung gerade keine besondere Veranlassung vorlag, eben weil es in allen seinen Formen durch kohlensaures Natron ein zu Brechweinstein völlig gleich anwendbares Antimonoxyd gibt, woraus es sich leicht erklärt, wie man in der Praxis für alle jene Formen immer noch an der, früher einmal von einer derselben ermittelten, Zusammensetzungsformel $= SbCl^3 + 5SbO^3$ festhalten konnte. Schaeffer (Jahresb. für 1868 S. 216) hatte zwar schon zwei bestimmte krystallisirte Verbindungen, die allgemein angenommene $= SbCl^3 + 5SbO^3$ und eine neue $= SbClO^2$, dargestellt, womit aber die so vielfache Verschiedenheit im Ansehen allein noch lange nicht genügend und um so weniger sicher erklärt werden konnte, weil derselbe zur Erzeugung derselben nicht Wasser, sondern Alkohol angewandt hatte. Nun aber hat Sabanejew (Zeitschrift für Chemie N. F. VII, 204) das Verhalten des Antimonchlorürs gegen Wasser unter allen Umständen sehr gründlich verfolgt und uns dadurch in den Stand gesetzt, über alle dabei in der Praxis auftretenden Phänomene ein richtig erklärendes Urtheil fällen zu können, indem er zeigt 1) dass reines und festes Antimonchlorür von einer gewissen kleineren Menge Wassers unverändert aufgelöst wird; 2) dass wirklich nur die beiden vorhin erwähnten Oxydchloride $= SbClO^2$ und $SbCl^3 + 5SbO^3$ existiren, deren Erzeugung von einer grösseren, aber ungleich grossen Menge von Wasser bedingt wird; 3) dass beide beim ersten Erscheinen immer amorph sind, dann aber, wenn sie in der Flüssigkeit länger liegen blieben, oder wenn man sie abfiltrirt, krystallinisch werden, das $SbClO^2$ aber auch im

amorphen Zustande beharren kann; 4) dass das $SbClO^2$ auch Antimonchlorür leicht unverändert eingeschlossen behält, welches dann aber mit Schwefelkohlenstoff oder Aether, die das Oxychlorid nicht angreifen, ausgezogen werden kann; 5) dass das Oxychlorid $= SbCl^3 + 5SbO^3$ eine verschiedene Krystallform anzunehmen vermag, und dass es sich aus dem Antimonchlorür, wie früher schon Peligot gezeigt hat, auch schon mit nur so vielem *heissen* Wasser erzeugt, womit in der Kälte ausschliesslich nur $SbClO^2$ gebildet werden würde, und 6) dass man in dem $SbCl^3 + 5SbO^3$ durch längeres Behandeln mit kaltem Wasser allmälig und unter Verwandlung zu einem amorphen Pulver viel und durch Kochen mit Wasser endlich alles Chlor gegen Sauerstoff auswechseln kann, so dass man schliesslich ein chlorfreies Antimonoxyd vor sich hat.

Die vielfache chemische und physikalische Verschiedenheit der gemeinschaftlich „Algarothpulver" genannten Niederschläge, welche Wasser mit dem Antimonchlorür hervorbringt, ist also nur abhängig von der Menge des zugefügten Wassers und von der Behandlungsweise mit demselben, wie sich solches aus Folgendem noch specieller ergibt:

a) Wird 1 Atom des reinen und festen Antimonchlorürs mit 3 bis 4 Atomen Wasser (100 Gewichtstheile des ersteren mit etwa 12 bis 16 Gewichtstheilen Wasser) vermischt, so bildet es damit eine klare Lösung, woraus es beim Verdunsten unverändert und krystallisirt wieder anschiesst.

b) Wird dagegen 1 Atom Antimonchlorür mit 5 bis 20 Atomen Wasser (100 Gewichtstheile des ersteren mit etwa 20 bis 80 Gewichtstheilen des letzteren) vermischt, so resultirt nach der Gleichung



$$\left.\begin{matrix} SbCl^3 \\ 2HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2HCl \\ SbClO^2 \end{matrix}\right.$$

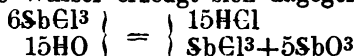
ausser Salzsäure das Oxychlorid $= SbClO^2$, welches sich amorph ausscheidet und dann beim Verweilen in der Flüssigkeit allmälig in kleine glänzende Krystalle übergeht, völlig wenn man nur 16 bis 17 Atome (64 bis 68 Theile HO auf 100 Theile $SbCl^3$) Wasser anwendet, aber auch nach langer Zeit noch partiell amorph bleibt, wenn 18 bis 20 Atome Wasser (72 bis 80 Theile auf 100 Theile $SbCl^3$) dazu gebracht werden.

Der Uebergang des sich durch 20 bis 68 Theile Wasser auf 100 Theile Antimonchlorür sofort amorph ausscheidenden $SbClO^2$ in die krystallisirte Form findet um so langsamer statt, je consistenter die Masse, so dass bei einer gewissen Consistenz gar keine Krystallisation erfolgt, und will man dasselbe schön krystallisirt erzielen, so vermischt man 10 Theile festes Antimonchlorür mit 7 Theilen Wasser und lässt den Brei einige Tage lang ruhig stehen. Die entstandene Krystallmasse wird dann abfiltrirt, zwischen Papier ausgepresst, mit Aether gewaschen und getrocknet. Man erhält so bis zu $1^1/_2$ Millimeter breite rhomboedrische Krystalle meist mit Abstumpfungen an den Ecken. Die Ausbeute ist jedoch verhältnissmässig gering, weil das Antimonchlorür grösstentheils unverändert in der Mutterlauge bleibt.

c. Wird ferner 1 Atom Antimonchlorür mit 21 bis 90 Atomen Wasser (100 Gewichtstheile $SbCl^3$ mit etwa 85 bis 360 Gewichtstheilen HO) vermischt, so resultirt dasselbe Oxychlorid $= SbClO^2$, was nun aber völlig amorph bleibt, selbst wenn man es Monate lang in der Flüssigkeit liegen lässt, und man erhält es am besten rein durch Vermischen von 1 Theil Antimonchlorür mit 3 Theilen Wasser, Abfiltriren des käsigen Niederschlags, Trocknen über Schwefelsäure und Waschen mit Aether.

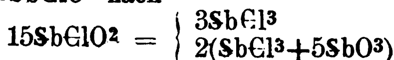
Wie schon oben angeführt, schliessen die beiden verschiedenen (krystallisirt und amorph) Formen von $SbClO^2$ leicht und um so mehr unverändertes Antimonchlorür ein, mit je weniger Wasser sie hergestellt wurden, daher das Waschen mit Aether, um sie davon zu befreien. In beiden Formen ist das $SbClO^2$ in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzin, aber nicht in Alkohol und Aether löslich.

d. Durch Vermischen von Antimonchlorür mit der 5- bis 50-fachen Gewichtsmenge Wasser erzeugt sich dagegen nach



$$\left.\begin{matrix} 6SbCl^3 \\ 15HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 15HCl \\ SbCl^3 + 5SbO^3 \end{matrix}\right.$$

das zweite und gewöhnlich als Algarothpulver angenommene Oxychlorid unter Bildung von freier Salzsäure. Es scheidet sich immer zunächst amorph ab, verwandelt sich dann aber durch und durch in glänzende Krystalle, vorausgesetzt, dass nicht mehr als die 50fache Menge Wasser angewandt worden ist. Dieses Oxychlorid erzeugt sich ferner, wenn man das Antimonchlorür in nicht zu viel siedendes Wasser eingiesst, so wie auch aus dem ersteren Oxychlorür $= SbClO^2$ nach



$$15SbClO^2 = \left\{\begin{matrix} 3SbCl^3 \\ 2(SbCl^3 + 5SbO^3) \end{matrix}\right.$$

unter Austritt von Antimonchlorür, wenn man es in einer Röhre erhitzt oder wenn man es nach der Erzeugung aus dem Antimonchlorür durch nur 1 bis 3 Theile kaltes Wasser mit der Flüssigkeit erwärmt, woraus es wahrscheinlich wird, dass sich das $SbClO^2$ auch dann immer zuerst bildet, wenn man 1 Theil Antimonchlorür mit 5 bis 50 Theilen Wasser vermischt, und dass es sich darauf erst durch das mehrere Wasser in das krystallisirende $SbCl^3 + 5SbO^3$ umsetzt.

Zur Bereitung dieses Oxychlorids bearbeitet man das Antimonchlorür in der Kälte am besten mit 30, und in der Wärme mit nur 3 Theilen Wasser, im ersteren Falle überlässt man die Mischung sich selbst, und im letzteren Falle lässt man sie bei $+60-70°$ krystallinisch werden. Je langsamer das Krystallisiren vor sich geht, desto grösser und schöner fallen die Krystalle aus. Die in der *Kälte* erzeugten Krystalle bilden seideglänzende, schiefe Prismen mit Abstumpfungen an den Ecken, während die in der *Wärme* entstandenen Krystalle stets viel kleiner und schwach grau sind und ziemlich complicirte Combinationen zeigen. Die ersteren gehen beim Erhitzen unter Knistern in die letzteren über. Beide Formen schmelzen bei einer gewissen Erhitzung und darauf spal-

ten sie sich einfach in Antimonchlorid und Antimonoxyd. Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln wird dieses Oxychlorid nicht aufgelöst.

e. Wird endlich das Antimonchlorür mit einer Menge von Wasser behandelt, die über das 50fache seines Gewichts beträgt, z. B. mit der 75fachen Menge, so erzeugt sich zwar noch grösstentheils das $SbCl^3+5SbO^3$, aus dem $SbCl^3$ desselben aber wiederum schon weiter mehr oder weniger freies Antimonoxyd, was sich in Gestalt von amorphen Massen dem krystallinischen Oxychlorid mechanisch beimischt, und mit 100 Theile Wasser auf 1 Theil Antimonchlorür bekommt man schon ein ganz amorphes Product ausgeschieden, was aber immer noch 5—6 Procent Chlor enthält, dessen Menge durch anhaltendes Behandeln mit kaltem Wasser noch weiter vermindert, aber nie ganz ausgezogen werden kann; durch wiederholtes Kochen mit neuem Wasser kann man jedoch das gesammte Chlor in Gestalt von Salzsäure extrahiren und dabei reines amorphes Antimonoxyd $=SbO^3$ erzielen. (Ob es zweckmässiger ist, in dieser Art das reine Antimonoxyd aus Algarothpulver in allen davon erhaltenen Formen herzustellen, als wie durch Behandeln desselben mit kohlensaurem Natron in bekannter Art, müssen weitere Versuche lehren.)

Nach diesen Ermittelungen ist es nun leicht, das Algarothpulver von jeder Zusammensetzung, Form und Mischung darzustellen, aber auch klar, dass es nach gewöhnlichen Vorschriften bereitet immer im Wesentlichen das Oxychlorid $=SbCl^3+5SbO^3$ gewesen ist, indem man dabei doch wohl 1 Gewichtstheil Antimonchlorür niemals mit weniger als mit 5 Theilen Wasser behandelt haben dürfte, am häufigsten gewiss mit viel mehr. Aber welche Beschaffenheit dasselbe auch besitzt, für die Bereitung von Antimonoxyd zu Brechweinstein ist solches, wie oben schon erwähnt, eben so gleichgültig, wie Sabanejew's Resultate für jeden wissenschaftlichen Arbeiter von besonderem Interesse seyn müssen.

Tartarus emeticus. Die Prüfung des Brechweinsteins auf Arsenik von Stromeyer (Jahresb. f. 1869 S. 209) ist, gleichwie von Brandberg (das. f. 1870 S. 256), auch von van Ankum (Berichten van de Nederlandsche Maatschappy ter Bevordering der Pharmacie, Juny 1870, Nr. 17, p. 316) angewandt, aber während sie der erstere unter gewissen Bedingungen gut und sehr empfindlich fand, glaubt der letztere nach seinen Versuchen sie als entweder zu empfindlich oder, wie wahrscheinlicher, für unsicher betrachten zu müssen. Dagegen findet van Ankum in der pharmaceutischen Praxis die Prüfung als völlig ausreichend, nach der man den Brechweinstein mit der vierfachen Menge salpetersaurem Natron verpufft, die erkaltete Masse mit Wasser auszieht, den filtrirten Auszug mit Salpetersäure schwach ansäuert, nun mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und dann mit sehr vorsichtig in kleinen Mengen zugefügtem Ammoniakliquor das rothe arseniksaure Silberoxyd abzuscheiden und dadurch den Arsenik nachzuweisen sucht. — Die schöne

Prüfungsmethode von Bettendorff (Jahresb. für 1870 S. 256) scheint ihm übrigens, gleichwie Brandberg, noch nicht bekannt gewesen zu seyn.

Gleichwie mehrere andere sehr tadelnswerthe Präparate des russischen Handels stellt Martenson (Pharmac. Zeitschrift für Russland IX, 689) mit Recht auch eine daraus erhaltene Portion von Brechweinstein an den Pranger, indem er denselben nicht allein sehr arsenikhaltig, sondern auch mit 5,5 Procent Weinstein und 0,5 Proc. pulverisirtem *metallischem* Antimon vermischt fand. — Das letztere ist darin wohl noch nirgends anderswo darin gefunden worden, und beim Auflösen in heissem Wasser wird es rückständig bleiben und dann leicht constatirt werden können. In einer anderen Portion fand derselbe (am angef. O. X, 12) sogar 2,19 Proc. metallisches Antimon!

Wie schon S. 182 d. Ber. angedeutet, haben endlich Hoffstedt & Lovén 16 verschiedene Proben von Brechweinstein in der von Hager veränderten Prüfungsweise von Bettendorff auf Arsenik in folgender Art untersucht:

Sie übergossen 1 Messerspitze voll Brechweinstein und 2 Messerspitzen voll festen Zinnchlorürs in einer Proberöhre mit 4 bis 5 Cub. Cent. reiner Salzsäure, setzten nach völliger Lösung darin noch 2 bis 3 Cub. Centim. concentrirter Schwefelsäure hinzu, und erhitzten die Röhre über einer Spiritusflamme, wenn die Erhitzung durch die Schwefelsäure noch nicht genügte.

Das Resultat war, dass sich von jenen 16 Proben allerdings viele arsenikfrei, aber die übrigen mehr oder weniger arsenikhaltig zeigten, im ersteren Falle mithin die Flüssigkeit völlig klar blieb, im letzteren Falle aber metallisches Arsenik in der bereits nach Bettendorff berichteten Gestalt ausschied. Eine in der Veterinär-Praxis gebräuchliche Probe zeigte sich sogar sehr arsenikhaltig, nach dem Umkrystallisiren mit Wasser aber arsenikfrei (Jahresb. für 1870 S. 257).

Wegen der Einfachheit in der Ausführung, Sicherheit und Empfindlichkeit erklären Hoffstedt & Lovén diese Prüfungsweise für weit vorzüglicher, wie die sogenannte Geruchsprobe und die Probe von Stromeyer (Jahresbericht für 1869 S. 207 und für 1870 S. 257).

Zur sicheren Prüfung des Brechweinsteins auf Arsenik hat Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 157) ein Verfahren ermittelt, welches er, wenn man eine Zeit von 1 bis 2 Stunden, die auf das Eintreten der Reaction vergehen, nicht beachtet, für das kürzeste und müheloseste erklären zu dürfen glaubt.

Anschliessend nämlich an seine S. 177 mitgetheilte Prüfung der Phosphorsäure auf phosphorige Säure, Arsenik etc., durch Verwandlung derselben in gasförmige Verbindungen mit Wasserstoff und deren Wirkung auf mit salpetersaurem Silberoxyd befeuchtete Papierstreifen, hat er bei der Fortsetzung seiner derartigen Versuche gefunden, dass sich, wenn man Arseniksäure in einem grossen Ueberschuss von verdünnter Kalilauge auflöst, in die Lösung einige

Stückchen Zink wirft, die Oeffnung der Probirröhre mit einem Kork schliesst, in welchen ein Streifen von mit salpetersaurem Silberoxyd getränkten Pergamentpapier eingeklemmt worden ist, und nun die Lösung mit dem Zink erhitzt, kein Arsenikwasserstoffgas entwickelt, was auf das Silbersalz wirken könnte, und dass unter denselben Umständen auch mit phosphoriger Säure und den Antimonoxyden kein auf das Silbersalz wirkendes Gas erzeugt werden kann, während *arsenige Säure* unter jenen Umständen wirklich Arsenwasserstoff entwickelt, welches das Silberpapier dunkelbraun färbt, auch dann noch, wenn Ammoniak, Weingeist, Extractivstoffe und andere organische Körper vorhanden sind, selbst lässt das Ammoniak die Reaction noch brillanter auftreten, indem sich das Silberpapier metallisch glänzend überzieht. Bei diesen Prüfungen fand es Hager zweckmässig, einige Plättchen von Magnesiumblech mit einzulegen, um die Entwickelung von Wasserstoffgas lebhafter zu unterhalten.

Hat man in der Probemischung die Oxyde von Antimon, so entwickelt sich wohl Wasserstoffgas, aber kein Antimonwasserstoffgas, indem sich alles vorhandene Antimon metallisch abscheidet, und ist nun daneben arsenige Säure vorhanden, so beginnt die Bildung von Arsenikwasserstoffgas und dessen Wirkung auf das Silberpapier erst dann, wenn alles Antimon ausgefällt worden ist.

Da nun der Brechweinstein das Arsenik, wenn es darin vorhanden ist, nur in Gestalt von arseniger Säure enthält, so besteht die neue Prüfung darauf im Folgenden:

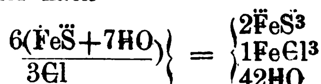
Man bringt etwa 3 bis 5 Decigrammen Brechweinstein in eine Proberöhre, übergiesst sie darin mit 5 bis 7 Cub. Centimetern einer Kalilauge von 1,2 spec. Gewicht, wirft nach erfolgter Lösung 2 Stückchen Zink und 2 Magnesiumplättchen hinein, erhitzt auf etwa +100° bis eine lebhafte Entwickelung von Wasserstoffgas eintritt und unterhalten bleibt, fügt nach 5 bis 6 Minuten noch ein Stückchen Zink hinzu, setzt den Kork mit dem in ihn eingeklemmten und mit salpetersaurem Silberoxyd getränkten Streifen von Pergamentpapier lose abschliessend auf, und stellt die Probirröhre in warmes Wasser. Zuerst scheidet sich nun metallisches Antimon ab und darauf erfolgt die Entwickelung von Arsenikwasserstoff, dessen Reaction auf das Silberpapier jedenfalls in 1 bis 2 Stunden sichtbar wird, wenn Arsenik überhaupt und auch nur in sehr geringfügigen Mengen vorhanden ist.

Chlorum. Chlor.

Liquor Chlori. Bekanntlich ist das zur quantitativen Bestimmung des freien einst vorzugsweise brauchbar befundene krystallisirte schwefelsaure Eisenoxydul, $\dot{\mathrm{Fe}}\ddot{\mathrm{S}} + 7\dot{\mathrm{H}} = 1738{,}21$, in jüngster Zeit wiederum durch das als gleichwerthig angenommene schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniumoxyd, $\dot{\mathrm{Fe}}\ddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{N}}\mathrm{H}^4\ddot{\mathrm{S}} + 6\dot{\mathrm{H}} = 2451{,}46$ wegen grösserer Unveränderlichkeit fast allgemein verdrängt und die-

ses Doppelsalz daher selbst auch von der Preussischen Pharmacopoe zur Prüfung des *Chlorwassers* und des *Chlorkalks* vorgeschrieben worden. Nun aber weist Biltz (Archiv der Pharmac. CXCVI, 97—112) mit seiner schon mehrfach bewährten Umsicht und Gründlichkeit entschieden nach, dass dabei nicht allein in der Berechnung des Chlors nach der durch dasselbe davon verwandelten Quantität ein kleiner Fehler gemacht worden ist, sondern dass auch das Doppelsalz dazu ohne alle chemische Würdigung und Erforschung seines Verhaltens gegen Chlor empfohlen und aufgenommen worden seyn müsse, indem es darin einen wesentlichen und unverbesserlichen Fehler begründe, den man sonst wohl vorausgesehen haben könne, und der es zu einer solchen Anwendung ganz unfähig mache.

Den Rechnungsfehler involviren zunächst die beiden gleichzeitigen Forderungen der Preussischen Pharmacopoe bei dem *Chlorwasser* dadurch, dass 10 Gewichtstheile davon auf 4 Gewichtstheile des genannten Eisendoppelsalzes bis zu dem Grade verwandelnd einwirken sollen, um kein mit übermangansaurem Kali erkennbares Eisenoxydul mehr übrig zu lassen, und dass das Chlorwasser demnach 0,366 Gewichtsprocente freies Chlor enthalte. Diese Berechnung ist offenbar in der Voraussetzung, das Chlor nur auf das schwefelsaure Eisenoxydul einwirke, auf die bekannte Thatsache gegründet worden, dass allemal 6 Atome dieses Salzes durch 3 Aequivalente Chlor nach



$$\left.\frac{6(\dot{Fe}\ddot{S}+7HO)}{3Cl}\right\} = \begin{cases} 2\ddot{F}e\ddot{S}^3 \\ 1FeCl^3 \\ 42HO \end{cases}$$

in 2 Atome schwefelsaures Eisenoxyd und 1 Atom Eisenchlorid verwandelt werden, welches letztere, wenn man wie gewöhnlich noch Schwefelsäure zusetzt, mit 3 Atomen davon und mit 3 Atomen von dem ausgeschiedenen Wasser unter Austritt von 3 Atomen Salzsäure secundär in ein drittes Atom schwefelsaures Eisenoxyd übergeht. Aus dieser Thatsache folgt, dass allemal 10429,26 Gewichtstheile $\dot{Fe}\ddot{S}+7\dot{H}$ (= 6 Atome) durch 1330,25 Gewichtstheile Chlor (= 3 Aequivalente) oder, in Bezug auf die Forderung der Pharmacopoe relativ verkleinert, 2,8362 Gewichtstheile des ersteren durch 0,3618 Gewichtstheile von dem letzteren in erwähnter Art vollständig verwandelt werden. Nun aber sind jene 2,8362 Gewichtstheile $\dot{Fe}\ddot{S}+7\dot{H}$ äquivalent mit 4 Gewichtstheilen $\dot{Fe}\ddot{S}+N\dot{H}^4\ddot{S}+6\dot{H}$, und können daher diese 4 Gewichtstheile nicht 0,366 sondern nur 0,3618 (oder 0,362, wie Biltz berechnet) Gewichtstheile Chlor ausweisen Der beregte Rechnungsfehler ist allerdings sehr unbedeutend und würde sich ja auch leicht berichtigen lassen, um in Apotheken alle Zweifel zu beseitigen, welcher von den beiden nicht harmonirenden Forderungen genügt werden soll, wenn nur die die Berechnung begründende Voraussetzung eine richtige wäre, was sie jedoch nicht ist.

Biltz hat nämlich nun durch eine Reihe von Versuchen gezeigt, dass das Chlor allerdings vorzugsweise auf das schwefelsaure Eisenoxydul einwirkt, aber auch schon vor dessen völliger Verwandlung auf das in dem Doppelsalze damit verbundene schwefelsaure Ammoniak einzuwirken angefangen hat, um daraus in bekannter Art Salzsäure und eventuell freies Stickgas oder Chlorstickstoff, unter Abscheidung der Schwefelsäure, hervorzubringen, dass ferner diese also gleichzeitig stattfindende Umsetzung mit dem Ammoniaksalze je nach den Umständen sich ungleich weit erstreckt, weder ganz vermieden noch auf einen bestimmten und für eine berichtigende Rechnung anwendbaren Belang fixirt werden kann, und dass das Doppelsalz mithin überhaupt keine genaue Bestimmung des Chlors im Chlorwasser zu gewähren vermag. Durch diese Umsetzung mit dem Ammoniak findet selbstverständlich ein entsprechender Verlust an Chlor statt, welchen Biltz den „secundären Chlorverbrauch" nennt. Den Werth desselben fand er insbesondere von den verschieden vorhandenen Wassermengen abhängig, aber auch unter den günstigsten Umständen doch immer sehr erheblich und veränderlich (vielleicht dürfte derselbe auch wohl daneben nach ungleichen Temperaturen verschieden seyn, was Biltz nicht specieller erforscht zu haben scheint, wenigstens nicht erwähnt). Den grossen Einfluss von ungleich vielem Wasser bekunden sehr klar die folgenden Ergebnisse specieller Versuche:

Behandelt man das Chlorwasser mit dem Doppelsalze, ohne dasselbe dazu vorher in Wasser aufgelöst zu haben, so beträgt der Verlust selbst fast die Hälfte des wirklich vorhandenen freien Chlors, dagegen durchschnittlich $^1/_4$, wenn man das Doppelsalz vorher in über 10 bis 25 Theilen Wasser gelöst anwendet, und auffälliger Weise nur durchschnittlich $^1/_9$, wenn das Salz dazu in 5 bis höchstens 10 Theilen Wasser aufgelöst wird. Die Preussische Pharmacopoe verlangt allerdings das Salz dazu in Wasser aufzulösen, ohne jedoch die Menge des letzteren genau anzugeben; wahrscheinlich dürfte man aber doch wohl im Sinne der Vorschrift handeln, wenn man das Doppelsalz dazu in 5 bis 8 Theilen Wasser aufgelöst anwendet, und in einem solchen Fall ist es klar, dass das Chlorwasser mindestens 0,45 Gewichtsprocente freies Chlor enthalten müsste, wenn es bei der vorgeschriebenen Prüfung mit dem Doppelsalze einen Gehalt von 0,3618 Gewichtsprocenten Chlor ausweisen soll, es würde dasselbe also 0,0882 Gewichtsprocente Chlor mehr enthalten wie angegeben ist, und wären daher auch 100 Gewichtstheile eines Chlorwassers, welches gerade nur die angegebenen 0,366 Gewichtsprocente freien Chlors enthielte, nicht im Stande, 4 Gewichtstheile von dem Doppelsalze in der verlangten Art völlig zu verwandeln, in Folge dessen ein solches Präparat jedenfalls aus einer anderen genaueren Prüfung als zu schwach hervorgehen würde. Es will daher scheinen, wie wenn die Verfasser der Pharmacopoe den Minimum-Gehalt von 0,366 Proc. nicht absolut verlangt, sondern vielmehr nur aus einer nicht ganz richtig vollzogenen Berechnung nach den 4 Theilen des Doppelsalzes als vor-

handen gefolgert hätten, indem sie den erheblich grösseren Gehalt an Chlor in dem Chlorwasser, als durch das Doppelsalz in demselben wirklich nachgewiesen werden kann, leicht erkannt haben würden, wenn sie, wie Biltz, ihn auch einmal mit einem anderen guten Reactionsmittel (blossem schwefelsauren Eisenoxydul = $\dot{Fe}\ddot{S} + 7\dot{H}$ nach Graham-Otto, arseniger Säure nach Penot und Jodkalium nach Schwarz) vergleichend zu bestimmen versucht hätten.

Durch einen geeigneten Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung des Doppelsalzes oder, wie Biltz redet, durch Operiren in saurer Flüssigkeit, konnte Derselbe den secundären Verbrauch des Chlors allerdings erheblich vermindern, aber niemals völlig verhindern, und fand eine solche Verminderung auch statt, wenn er in alkalischer Flüssigkeit, d. h. mit Zusatz von einem fixen Alkali die Wirkung vor sich gehen liess, allein in diesem letzteren Falle, wie er sich durch besondere Versuche überzeugte, nur in Folge einer theilweisen Compensation, die sich aus einer theilweisen Oxydation des ausgeschiedenen Eisenoxyduls auf Kosten des Sauerstoffs der Luft und daher ebenfalls je nach den Umständen nicht constant vollzieht, wie solches beim Chlorkalk (s. weiter unten) stattfindet.

Zu einer sicheren Ermitteluug des freien Chlors im Chlorwasser sind wir daher auf ein der vorhin genannten 3 Reactionsmittel zurückzukehren gezwungen. Sie alle 3 gewähren nach Biltz's genauen vergleichenden Versuchen, wenn man sie mit der nöthigen Umsicht und Sorgfalt in längst bekannter Weise regelrecht anwendet, nicht allein richtige, sondern auch übereinstimmende Resultate, und handelt es sich hier also nur noch um eine Entscheidung, mit welcher derselben die Operation am leichtesten und bequemsten ausgeführt werden kann. Die Operationen sowohl mit arseniger Säure als auch mit Jodkalium können bekanntlich gerade nicht einfach und leicht ausführbar genannt werden, und da man überdies in Apotheken nicht gerne mit der arsenigen Säure verkehrt, wo sie nicht durchaus erforderlich ist, und da ferner das Jodkalium nicht zugleich auch bei dem Chlorkalk (s. weiter unten) angewandt werden kann, wie solches mit dem schwefelsauren Eisenoxydul der Fall ist, so dürfte dieses Salz in der pharmaceutischen Praxis gewiss seinen altbewährten Vorzug wieder gewinnen, indem kein Grund vorliegt, weshalb Verfasser einer Pharmacopoe für Chlorwasser und Chlorkalk zwei verschiedene Prüfungsweisen sanctioniren sollten.

Das schwefelsaure Eisenoxydul hierzu muss nur chemisch rein und krystallisirt seyn, mithin absolut der Formel $\dot{Fe}\ddot{S} + 7\dot{H}$ und dem Atomgewicht 1738,21 entsprechen, und schlägt man der Sicherheit wegen unmittelbar vor der Anwendung kleinere und klare Stücke davon aus grösseren Krystallen heraus, welche superficiell weder verwittert noch oxydirt erscheinen. Aus dem Vorhergehenden folgt dann, dass genau 2,867 Gewichtstheile davon durch 100 Gewichtstheile Chlorwasser bis zum völligen Verschwinden des Eisenoxyduls verwandelt werden müssen, wenn das Präparat wirklich

wenigstens 0,366 Gewichtsprocente freies Chlor enthalten soll Da es aber practisch kaum oder gar nicht zu erreichen ist, genau 2,867 Theile schwefelsaures Eisenoxydul für 100 Theile Chlorwasser abzuwägen oder ein anderes völlig damit überstimmendes relatives Verhältniss in *runden Zahlen* für beide Körper zu finden, so dürfte es sich für die Vorschrift in einer Pharmacopoe gewiss sehr empfehlen, wenn man darin von 100 Theilen Chlorwasser eine völlige Oxydationsfähigkeit von gerade 3 Theilen schwefelsaurem Eisenoxydul für den Minimalgehalt beanspruchte, wodurch das Präparat einen Gehalt von 0,383 Gewichtsprocenten freien Chlors ausweisen würde, welcher geringe und von 0,366 nur um 0,017 abweichende Mehrgehalt um so weniger Bedenken erregen kann, weil alle anderen Pharmacopoeen bisher einen, zum Theil selbst um Vieles grösserer Gehalt verlangt haben, auch die Preussische Pharmacopoe durch den Ausdruck „wenigstens" einen grösseren Gehalt an Chlor sanctionirt, ohne eine Grenze dafür festzustellen, und weil das Chlorwasser ja so leicht Chlorgas exhalirt oder sich mit Wasser in Salzsäure und Sauerstoff verwandelt, folglich verliert. Nach den hier aufgeführten Zahlenwerthen kann übrigens leicht die Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul gefunden werden, welche jede andere etwa beliebte Quantität von Chlor auszuweisen im Stande seyn würde. — Für die practische Ausführung der Operation hat Biltz aus seinen Versuchen nun noch die folgenden Regeln geschöpft und der Beachtung empfohlen:

Zunächst erklärt er es für unerlässlich, dass man die Prüfung nicht, wie häufig angegeben werde, in offenen Bechergläsern sondern in verschliessbaren Gefässen ausführe, um, was wohl keiner weiteren Erörterung bedarf, jedem Verlust an Chlor möglichst vorzubeugen, und muss daher auch der Stöpsel der Flasche nicht eher gelichtet werden, als bis man nach eigner Erfahrung versichert seyn kann, dass alles von dem Wasser absorbirte und namentlich durch die Bewegung in den leeren Raum der Flasche etwa exhalirte und durch Schütteln nach dem Versetzen mit der Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls zur Wirkung zurückzubringende Chlor vollständig von dem Eisenoxydulsalz chemisch gebunden ist.

Ebenso wesentlich hat er es befunden, dass man, wie oben erörtert, in saurer Flüssigkeit operire und demzufolge der Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls auf jeden Gramm desselben 2 Grammen verdünnter Schwefelsäure zusetze, worauf sich die Verwandlung des Salzes durch das Chlor beim Durchschütteln schon innerhalb 1 Minute vollziehe, und niemals soll man in alkalischer Flüssigkeit operiren, indem dadurch aus dem schon im Vorhergehenden nachgewiesenen Grunde immer ein, aber je nach den Umständen kleiner bis sehr grosser, Fehler begangen wird, und ist dieser stets um so grösser, je mehr das schwefelsaure Eisenoxydul reichlicher, wie nöthig, zugesetzt wird. Dieser Zusatz von Schwefelsäure gewährt auch noch den wichtigen Vortheil, dass die Flüssigkeit heller gefärbt bleibt und die erste permanente Röthung der-

selben durch das übermangansaure Kali daher deutlicher und sicherer wahrgenommen werden kann.

Sehr wesentlich ist es ferner, dass man das erhebliche Streben des Chlorwassers gehörig berücksichtige, gasförmiges Chlor zu exhaliren, nicht bloss wenn es in nicht ganz angefüllten Flaschen ruhig steht, so dass schliesslich, wenn der leere Raum in denselben hinreicht, unter dem gelben Chlorgas ein schwaches und daher farbloses Chlorwasser stehen kann, sondern auch beim jedesmaligen Herausnehmen kleinerer Parthien aus einer grösseren Flasche, und aus diesem Grunde kann man die richtige Beschaffenheit des Chlorwassers weder durch einen starken Geruch noch durch eine rasche Entfärbung von Lackmuspapier noch durch eine gelbe Farbe erfahren, sondern nur durch eine quantitative Bestimmung mittelst schwefelsaurem Eisenoxydul, völlig genau aber auch nur dann, wenn man dazu die Prüfungsportion aus einem vorschriftsmässig ganz angefüllten, luftdicht verschlossenen und regelrecht verwahrten Glase möglichst ohne rüttelnde Bewegung entnimmt, dieselbe *sofort* der Versuchsprobe unterwirft, und zu einer etwaigen Controlprobe die nöthige Portion nicht aus demselben Glase entnimmt, indem dieselbe auch nach wenig Minuten eine unerhebliche Differenz ausweisen würde, wie sich eine solche ergab, als Biltz aus einerlei Glase innerhalb 20 Minuten 4 Portionen nach einander entnahm und der Prüfung unterzog, wobei die *erste* Portion 0,6112, die *zweite* 0,6084, die *dritte* 0,5940 und die *vierte* 0,5712 Procent Chlor auswies, so dass das Präparat schon in weniger als 20 Minuten 0,04 Proc. Chlor verloren hatte, ungeachtet die Flasche nach jedesmaliger Herausnahme sofort wieder verschlossen worden war, und fand Biltz selbst, dass unmittelbar nach einander aus einer Flasche entnommene Portionen einen mit 0,0016 Procent beginnenden und dann immer unverhältnissmässiger steigenden Verlust an Chlor ausweisen. Ueber den Verlust an Chlor, wenn man das gesättigte Wasser aus der Bereitungsflasche in ein Standgefäss und aus diesem wiederum bei Ordinationen in ein Medicinglas giesst, hat uns schon Geiseler (Jahresb. für 1846 S. 74) genauer belehrt, und hat Biltz jetzt noch weiter gehend gezeigt, dass das fertige Chlorwasser, wenn man es vorschriftsmässig zur möglichsten Conservirung aus der Bereitungsflasche in ganz angefüllte und luftdicht verschlossene kleine Gläser vertheilt, in denselben der Reihe nach einen nachweisbar abnehmenden Gehalt an Chlor besitzt, denn als er einmal 3 Pfund fertiges Chlorwasser in kleine Gläser füllte, zeigte dasselbe in den ersten derselben einen Gehalt von 0,6112 und die letzten einen Gehalt von nur 0,5884 Proc. Chlor. Endlich so hat Biltz den Verlust an Chlor bestimmt, wenn man das Chlorwasser ungleich stark macht, in ungleich grosse Gläser füllt und aus diesen gleiche Mengen jeden Tag oder ungleiche Mengen in grösseren Zwischenräumen nach einander herausnimmt, und folgende Resultate erhalten:

Aus 3 Gläsern mit je 50 Grammen eines ungleich starken Chlorwassers zeigten allemal 10 Grammen am

	a.	b.	c.	
1. Tage	0,377	?	0,608	Proc. Chlor
2. „	0,330	0,400	0,500	„ „
3. „	0,300	0,386	0,457	„ „
4. „	0,243	0,328	0,386	„ „

Aus 1 Glase mit 120 Grammen Chlorwasser zeigten allemal 25 Grammen davon am

1. Tage	0,6056	Proc. Chlor
2. „	0,5828	„ „
3. „	0,5312	„ „
4. „	0,4284	„ „

Aus einem Glase mit 120 Grammen zeigten ungleiche Mengen in verschieden grossen Zwischenräumen:

70 Grammen	am 1. Tage	0,5884	Proc. Chlor
25 „	„ 4. „	0,4740	„ „
10 „	„ 6. „	0,4850	„ „
10 „	„ 8. „	0,3360	„ „

Diese Resultate sind in ihrer Bedeutung selbstredend und knüpft Biltz daran noch eine Beurtheilung der von der Preussischen Pharmacopoe wegen der Aufbewahrungsweise des Chlorwassers und dessen Gehalt an Chlor. Die vorgeschriebene Aufbewahrung in stets vollgefüllten Flaschen findet er nach diesen Ergebnissen unter leicht daraus aufzufassenden und inne zu haltenden Regeln gerade nicht erforderlich, wenn man das Wasser weit über den Minimalgehalt mit Chlorgas gesättigt hat, dagegen aber sehr wichtig ja nothwendig, wenn diese Sättigung nicht viel über denselben hinaus getrieben war. Einer solchen Vertheilung in kleine Gläser entsprechend scheint Biltz übrigens der für das Chlorwasser in der Taxe angesetzte Preis zu niedrig zu seyn. Endlich so erklärt es Biltz für zweckmässig, nicht bloss den Minimal- sondern auch den Maximalgehalt, den ersten zu 0,4 und den letzten zu 0,6 Procent Chlor festzustellen (der erstere wäre allerdings leicht zu erreichen, nach Geiseler's Resultaten nicht aber so auch der letztere, indem dieser noch besondere Veränderungen in der Bereitung voraussetzen würde, wiewohl man dabei dem Wasser in der Bereitungsflasche durch Druck und Abkühlung leicht noch viel mehr (nach Mohr bis zu 0,87 Proc.) Chlor einbringen kann, was aber dann beim Ausgiessen in die Aufbewahrungsgefässe unter gewöhnlichen Umständen nicht darin bleibt, sondern sich nach Geiseler schon bis zu 0,521 Proc. vermindert, vorausgesetzt dass dessen Resultate richtig sind.

Bekanntlich pflegen Aerzte das Chlorwasser nicht selten in Gestalt von Mixturen mit organischen Körpern, namentlich mit Syrupen zur Einhüllung zu verordnen, und kann das Chlor daneben nicht lange im freien Zustande beharren, ohne auf jene einzuwirken und mit Wasserstoff daraus Salzsäure zu bilden, wodurch natürlich der Zweck des Chlors ganz verfehlt wird, auch schon Streitigkeiten hervorgerufen worden sind, wie z. B. mit Syrupus Rubi Idaei, der dadurch entfärbt wird. Mylius (Archiv d. Phar-

macie CXCVIII, 208) hat nun Versuche über das Verhalten des Chlorwassers mit Glycerin, Honig, Syrupus Althaeae und Syrupus simplex angestellt, um zu erfahren, welches von diesen Ingredienzen am längsten dem Einfluss des Chlors widersteht, und um Aerzten, wenn sie von solchen Einhüllungs-Substanzen nicht abstehen wollen, das Beste unter denselben anrathen zu können, und hat es sich dabei ergeben, dass Syrupus simplex oder vielmehr der Rohrzucker darin am langsamsten durch das Chlor angegriffen wird und daher allen übrigen Corrigentien vorgezogen werden muss, zumal er leistet, was man damit erreichen will, und höchstens kann ein wenig Mucilago Gummi arabici zugefügt werden, wenn man verhindern will, dass beim Oeffnen des Stöpsels kein Chlor weggeht. — Hiermit ist aber nicht ausgedrückt, dass das mit Zuckersyrup versetzte Chlorwasser beliebig lange bleibt, was es seyn soll, und der Patient hat es jedenfalls an einen kühlen und dunklen Ort zu stellen, wenn es einige Tage bis zum Verbrauch einigermaassen wirksam bleiben soll.

Acidum muriaticum. Wie schon S. 182 dieses Berichts angedeutet worden ist, haben Hoffstedt & Lovén die Prüfung und Reinigung der Salzsäure nach Bettendorff in der von Hager abgeänderten Weise einer experimentellen Untersuchung mit vollkommen befriedigenden Resultaten unterworfen.

Die *Prüfung* geschah auf die Weise, dass sie in 4 bis 6 Cub. Centim. der zu prüfenden Säure eine Messerspitze voll von dem festen Zinnchlorür auflösten und der Lösung tropfenweise 2 bis 3 Cub. Centim. concentrirter Schwefelsäure zufügten. Wenn dann kein Arsenik vorhanden war, so blieb die Mischung klar, während diese sonst das Arsenik unter den von Bettendorff angegebenen Phänomenen absetzte, selbst deutlich noch erkennbar, wenn die Menge desselben so geringe war, um durch die Probe von Reinsch (Journ. für pract. Chemie 1841. XXIV, 244; Buchner's Repertor. XXVII, 313 und (Jahresb. für 1843 S. 378) nicht mehr entdeckt werden zu können, welche nämlich darin besteht, dass man einen blanken Streifen von metallischem Kupfer hineinstellt, der sich dann je nach der Menge von Arsenik rasch oder langsamer mit grauweissem metallischen Arsenik bekleidet, zufolge Reinsch nach angemessenem Erhitzen und halbstündigem ruhigen Stehen noch deutlich erkennbar, auch wenn das Arsenik darin nur 1 Milliontel beträgt. Mit der Zinnchlorürprobe konnten Hoffstedt & Lovén nach einem 24stündigen Stehen noch eine schwache Färbung und nach noch längerem Stehen einen geringen Niederschlag von Arsenik bemerken, so dass sie, wenn sie auch die Reinsch'sche Kupferprobe nicht übertreffen sollte, was Hoffstedt & Loven noch nicht zu entscheiden wagen, doch mit derselben bis zu dem Grade rivalisirt, um in der Einfachheit, Sicherheit und Empfindlichkeit nächst derselben wohl nur von der Prüfung im Marsh'schen Apparate besiegt zu werden. Nach Bettendorff soll man mit der

Zinnchlorürprobe noch $^1/_{1000000}$ Arsenik vom Gewicht der Flüssigkeit erkennen können.

Für die *Reinigung* der Salzsäure von Arsenik versetzten Hoffstedt & Lovén eine rohe *arsenikfreie* Salzsäure von 1,17 spec. Gewicht mit so vielem arseniksauren Kali, dass der Gehalt an arseniger Säure $^1/_{10000}$ betrug. Von der so arsenikhaltig gemachten Salzsäure unterwarfen sie einer vorsichtigen Destillation a) 200 Grammen mit einem Zusatz von 2 Messerspitzen voll von dem festen Zinnchlorür, b) 200 Grammen mit einem Zusatz von 2 Grammen Zinnfeile noch vor dessen völliger Auflösung, und c) 500 Grammen mit einem Zusatz von 4 Grammen Zinnfeile, und zwar in allen 3 Fällen so weit, bis ganz am Ende auch Zinnchlorür oder Zinnchlorid mitfolgen könnte. Das durch das Erhitzen sich bald pulverförmig ausscheidende Arsenik wurde bei dem ersten beiden Versuchen in der Retorte gelassen, aber bei dem letzten Versuch vor der Destillation aus der Säure entfernt. Bei allen 3 Versuchen war die zuerst von der Säure übergehende Portion, wie schon Bettendorff angegeben hat, schmutzig gelb, welche Färbung vielleicht von etwas Selen in der rohen Salzsäure abhängen könnte, aber darauf folgte eine farblose Salzsäure bis zu Ende, welche sich nicht allein völlig frei von Zinn zeigte, wenn die Destillation schliesslich nicht zu weit getrieben oder in Folge eines unvorsichtigen Kochens von der Flüssigkeit etwas mechanisch übergesprützt war, sondern worin auch mittelst eines Marsh'schen Apparats kein Arsenik aufgefunden werden konnte.

Diese von Bettendorff empfohlene Reinigungsweise hat sich somit vollkommen bewährt, und wenn es auch gerade nicht erforderlich ist, das durch das direct zugesetzte oder aus der Zinnfeile sich erzeugende Zinnchlorür ausgeschiedene Arsenik aus der Säure vor der Destillation zu entfernen, so dürfte solches doch für alle Fälle wohl sehr anzurathen seyn.

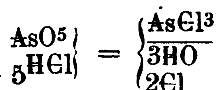
Die Reinigung der Salzsäure von Arsenik scheint wohl am einfachsten mit feiner Zinnfeile oder Zinnfolie zu geschehen, und hat sie dann grosse Aehnlichkeit mit der, welche Buchner (dess. Repert. XXVII, 313) auf die Auffindung und Abscheidung des Arseniks mit metallischem Kupfer von Reinsch gründete, indem Derselbe fand, dass eine arsenikhaltige Salzsäure sich nach dem Rectificiren über Feilspäne von Kupfer völlig arsenikfrei erwies, welches Verfahren fast ganz in Vergessenheit gerathen zu seyn scheint, aber doch gewiss eben so zweckmässig seyn dürfte als wie das mit dem Zinnchlorür.

Acidum muriaticum crudum. Die *rohe Salzsäure* aus der chemischen Fabrik Heufeld, in welcher nur silicianischer Schwefel verarbeitet wird, ist nach Mayrhofer (Ann. der Ch. u. Pharmac. CLVIII, 326) frei von Arsenik, während er in einer rohen Salzsäure, welche er wegen Verkehrsstockungen zeitweise aus einer Fabrik in der Nähe von München, in welcher die zur Bereitung derselben nöthige Schwefelsäure aus Schwefelkiesen gewonnen wird, zu beziehen gezwungen war, 0,056 Proc. arsenige Säure fand, und

hat er dadurch Veranlassung genommen, über die Entfernung derselben daraus mehrere Versuche angestellt, welche wichtige Resultate ergeben haben.

Enthält die Salzsäure arsenige Säure oder vielmehr Arsenikchlorür, so geht das letztere bei der Destillation der Säure, wie solches auch längst bekannt ist, in der Art völlig mit über, dass die ersten Portionen am reichsten daran sind, und die folgenden immer ärmer, aber auch bis ganz zuletzt nie völlig frei davon werden.

Enthält die Salzsäure ferner Arseniksäure, so geht bei ihrer Destillation ebenfalls Arsenik mit über, und zwar um so mehr, je concentrirter die Salzsäure ist, und hat dieses seinen Grund darin, dass kein der Arseniksäure $= AsO^5$ entsprechendes Arsenikchlorid $= AsCl^5$ existirt, sondern dass, wie schon Liebig & Wöhler (Poggend. Ann. XI, 149) zeigten, die Arseniksäure sich mit der Salzsäure nach



$$\left.\begin{matrix} AsO^5 \\ 5HCl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} AsCl^3 \\ 3HO \\ 2Cl \end{matrix}\right.$$

in Arsenikchlorür, Wasser und freies Chlor umsetzt, und findet diese Umsetznng nach Mayrhofer schon in der Kälte statt, wenn man feste Arseniksäure mit rauchender Salzsäure übergiesst, bei Gegenwart von einer gewissen grösseren Menge von Wasser aber erst beim Erhitzen, so dass, wenn die Salzsäure 1,04 spec. Gewicht hat, nach Fresenius & Souchay anfangs noch kein und erst, wenn die Säure concentrirter wird, ein wenig Arsenikchlorür mit übergeht, nach Mayrhofer schon dann, wenn die Säure 1,1 spec. Gewicht erreicht hat, und dann um so reichlicher, je concentrirter die Salzsäure ist.

Möglich könnte es jedoch wohl scheinen, dass eine so verdünnte Salzsäure, dass die Arseniksäure aus ihr in der Kälte nach der obigen Gleichung noch kein Chlor ausscheidet, sich mit der Arseniksäure gerade auf in $5HO$ und $AsCl^5$ umsetze, welches letztere dann beim Erhitzen in $2Cl$ und $AsCl^3$ zerfalle, aber dieser Annahme steht der Umstand entgegen, dass es bisher noch Niemanden geglückt ist, das Arsenikchlorid $= AsCl^5$ isolirt herzustellen, und dass solches auch Mayrhofer nicht gelang, weder durch Behandeln von Arseniksäure mit Salzsäuregas beim Abschluss von Wasser, noch beim Einleiten von trocknem Chlorgas in Arsenikchlorür.

Aus diesem Grunde vermochte Mayrhofer auch nicht, wie man sonst nach den Angaben von Rose (Poggend. Ann. CV, 573) über das Verhalten der Salzsäure zu arseniger und zu Arseniksäure hätte erwarten sollen, eine arsenikhaltige Salzsäure durch Digeriren mit Braunstein oder Sättigen mit Chlor und darauf folgendes Destilliren von Arsenik zu befreien.

Dagegen bekam Mayrhofer nach dem Verfahren von Bettendorff ein gutes Resultat, denn als er aus der rauchenden Salzsäure das Arsenik durch die Zinnchlorürflüssigkeit ausgefällt

und die Säure nach der Abscheidung des Arseniks zu 1,12 spec. Gewicht verdünnt hatte, gab dieselbe beim Destilliren ein Destillat, worin durch Schwefelwasserstoff kein Arsenik angedeutet wurde, und womit selbst nach einer 2½stündigen Behandlung mit Zink im Marsh'schen Apparate nur ein so geringer Anflug im Condensationsrohre erzielt werden konnte, dass er nicht mit Arsenik zu identificiren war (vgl. Jahresb. für 1868 S. 196).

Bei diesem Verfahren ist jedoch nicht zu vergessen, was auch Bettendorff angegeben hat, dass die Zinnchlorürflüssigkeit das Arsenik aus der Salzsäure nur völlig abscheidet, wenn sie concentrirt ist und wenigstens 1,123 spec. Gewicht hat, dass aber die Abscheidung nur unvollständig erfolgt, wenn ihr spec. Gewicht =1,115 ist, und gar nicht, wenn dasselbe nur =1,1 ist, eben weil eine so verdünnte Säure die arsenige Säure als solche löst und nicht in Arsenikchlorür verwandelt, aus dem das Zinnchlorür das Arsenik nur allein auszuscheiden vermag.

Uebrigens hat Mayrhofer gefunden, dass eine arsenikhaltige Salzsäure, wenn man sie etwas verdünnt, dann längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt und filtrirt, in so weit von Arsenik befreit wird, dass man mit ihr und Zink im Marsh'schen Apparate bei mehrstündiger Behandlung nur einen so geringen Anflug hervorzubringen im Stande ist, dass man ihn nicht als Arsenik constatiren kann.

Eine neue Prüfungsweise der Salzsäure auf Arsenik von Hager ist bereits schon S. 173 beim Artikel „Acidum sulphuricum“ referirt worden.

Van der Burg (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmac. in Nederland 1871 S. 289) hat nicht allein in der Salzsäure des Handels, sondern in 17 Proben der reinen Salzsäure aus Holländischen Apotheken Arsenik gefunden und quantitativ bestimmt.

Auf 1,000000 Theile berechnet betrug der Gehalt in der *rohen* Säure 150 bis 520, dagegen in der *reinen* Säure 64 bis 96 Theile arseniger Säure. Er ist daher der Ansicht, dass man nicht bloss für chemische Untersuchungen sondern insbesondere auch zum medicinischen Gebrauch nur eine bei sorgfältiger Prüfung arsenikfrei befundene Salzsäure verwenden dürfe.

Diese Mittheilung hat dann gleich darauf C. W. K. Hoorn (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 S. 353) veranlasst, die Reinigungsweise der Salzsäure des Handels von Bettendorff experimentell zu prüfen, um zu erfahren, ob man nach derselben einfach und leicht eine für die Aufnahme in Apotheken völlig reine Salzsäure zu erhalten im Stande sey, ein Bedürfniss, welches nach den Erfahrungen von Van der Burg nothwendig erledigt werden müsse.

Hoorn versetzte 2 Pfund der rohen Salzsäure des Handels mit 20 Grammen Zinnchlorür und liess sie damit unter gelindem Erwärmen einige Zeit stehen; die gelbe Farbe der Säure verschwand alsbald und es erzeugte sich dann ein braunschwarzer Niederschlag. Als sich derselbe nach einigen Stunden nicht mehr

vermehrte, wurde er abgeschieden, die Säure mit etwas Wasser verdünnt und destillirt. Die Säure war dann farblos und frei von Arsenik und auch von dem sie gelbfärbenden Eisenchlorid; durch das Zinnchlorür war mithin die erstere völlig metallisch ausgefällt und das letztere zu dem bekanntlich nicht flüchtigen Eisenchlorür reducirt. Die rectificirte Säure enthielt nur dann eine Spur Eisen, wenn die Destillation bei zu hoher Temperatur betrieben war (wahrscheinlich wohl zuletzt, und wird man die Rectification auch aus dem Grunde nicht zu weit treiben dürfen, weil sonst etwas von dem erzeugten flüchtigen Zinnchlorid mit übergehen und die Säure anderweitig verunreinigen könnte, Ref.).

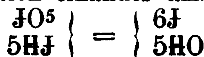
Dass die käufliche für rein ausgegebene Salzsäure arsenikhaltig befunden worden ist, sucht Hoorn dadurch zu erklären, dass man die rohe Säure nur ohne Weiteres für sich rectificirt haben dürfte und, als er einen solchen Versuch machte, fand er, dass das Arsenik zuerst mit überging, darauf eine reine und zuletzt wieder eine arsenikhaltige Salzsäure erhalten wurde.

Bromum. Brom.

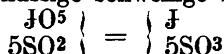
Der Erstarrungspunkt des *Broms*, welcher bisher zu —7°, —°,3, —18°, —22° und —25°, also merkwürdig verschieden angegeben wird, ist von Baumhauer (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin IV, 927) gründlich geprüft worden, und hat derselbe ihn bei —24°,5 gefunden. Die niedriger angegebenen Erstarrungspunkte scheinen ihren Grund darin zu haben, dass für die Beobachtungen ein nicht trocknes Brom diente, und dass daher das damit in Berührung befindliche Wasser durch Bildung von Bromhydrat die Irrthümer bedingte.

Jodum. Jod.

Jodum purum. Nach einer Mittheilung von Lachmann (Chem. News 1870 Nr. 4) werden aus der in der Fabrik der Société Nitrière zu Terapaca in Peru bei der Reinigung des sogenannten Chilisalpeters (Jahresb. für 1852 S. 96; für 1856 S. 96 und für 1861 S. 121) abfallenden Mutterlauge bereits schon täglich 80 Pfund *Jod* gewonnen, und zwar nach Thircelin auf die einfache Weise, dass man sie angemessen mit schwefliger Säure und saurem schwefligsauren Natron versetzt, wodurch das Jod sehr vollständig ausgeschieden wird. In der Mutterlauge befindet sich nämlich das Jod in Gestalt von Jodnatrium und von jodsaurem Natron, wie schon in dem Jahresberichte für 1856 S. 96 angegeben worden ist, und der Process besteht dann darin, dass die schweflige Säure und nachher auch die von derselben sich erzeugende Schwefelsäure daraus gleichzeitig Jodwasserstoff und Jodsäure frei machen, die sich einander umsetzen nach



in Jod und Wasser, und dass aus der dabei übrig bleibenden Jodsäure durch die überschüssige schweflige Säure nach



$$\left.\begin{matrix}JO^5\\5SO^2\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}J\\5SO^3\end{matrix}\right.$$

das Jod unter Bildung von Schwefelsäure abgeschieden wird. Später hat es Thiercelin noch zweckmässiger befunden, wenn man die Mutterlauge mit salpetrigsaurem Kali versetzt, wie dasselbe durch Verpuffen von 5 Theilen Kalisalpeter mit 1 Theil Kohle erhalten wird.

Das in beiden Fällen ausgeschiedene und dann abgesetzte Jod wird nach dem Abgiessen der Lauge in ein irdenes Gefäss, dessen (fein durchlöcherter?) Boden mit mehreren Schichten von nach oben immer feiner werdendem Quarzsand bedeckt ist, und nach dem Abtropfen in einen dickwandigen Kasten von Gyps gebracht, welcher letztere noch zurückgebliebene Feuchtigkeit daraus begierig einsaugt. Um bei dem Einbringen in den Gypskasten keinen Sand mit zu bekommen, lässt man eine dünne Schicht von Jod darauf zurück, die nicht verloren geht, weil man immer wieder neu ausgefälltes Jod zum Abtropfen darauf bringt.

Das schliesslich aus den Gypskasten genommene Jod enthält immer noch etwas Wasser und fremde Körper (namentlich Salze), das mit salpetrigsaurem Kali abgeschiedene selbst bis zu 20 Procent, und es wird entweder schon so unrein oder auch durch Sublimation gereinigt in den Handel gebracht.

Das zuerst von Bossel & Meyer (Jahresb. für 1847 S. 143) bemerkte und dann von Klobach und von Herzog (Jahresb. für 1849 S. 96 und für 1850 S. 76) bestätigte Vorkommen von *Jodcyan* im *Jod* scheint noch immer fortzubestehen, indem Wittstein (dessen Vierteljahrsschrift XX, 261) von dem Fabrikanten chemischer und pharmaceutischer Präparate Sticht zu Brooklyn bei New-York in Nordamerika eine Probe von Jod mitgetheilt bekam, worin man die weissen Nadeln des Jodcyans schon mit blossen Augen reichlich sehen konnte, und welches bei der dann unter Wittstein's Leitung von Semenoff ausgeführten quantitativen Bestimmung den ungewöhnlichen Gehalt von 28,75 Procent davon herausstellte. Sticht hatte versucht, das Jodcyan daraus abzusublimiren, dabei aber nur ein Gemisch von 43,125 Proc. Jod und 56,875 Proc. Jodcyan erzielt, wie auch schon Klobach die mechanische Trennung nicht gelingen wollte, der übrigens nur 0,94 Proc. (nicht 15 Proc., wie Wittstein angibt) Jodcyan in dem angewandten Jod fand.

Die Bestimmung des Jodcyans geschah auf die Weise, dass Semenoff 10 Gran des betreffenden Jods mit 16 Gran Quecksilber unter Befeuchten mit Alkohol bis zur vollständigen Vereinigung des Jods mit Quecksilber zusammenrieb, aus dem erzeugten Quecksilberjodürjodid das unveränderte Jodcyan mit Wasser auszog, das Jodquecksilber bei $+50^{\circ}$ trocknete, nun wog und nach dem Gewichtsverlust den Gehalt an Jodcyan berechnete.

Wie das Jodcyan in das Jod hineinkommt, habe ich schon in wahrscheinlicher Weise erklärt nach Herzog angegeben, wie fer-

ner das Jodcyan im Jod, worin es nicht mechanisch erkannt werden kann, nachzuweisen steht, ist schon nach Meyer und Herzog mitgetheilt worden, und Wittstein erinnert schliesslich noch an die Erfahrungen der genannten Autoren, dass ein aus Jodcyan enthaltendem Jod bereitetes Jodkalium einen entsprechenden Gehalt an den so giftigen Cyankalium bekommt, wenn man das Jod dazu in Kalilauge löst, in der Lösung durch Schwefelwasserstoff das jodsaure Kali reducirt etc., dagegen frei von Cyankalium erhalten wird, wenn man das betreffende Jod in Eisenjodür verwandelt, dasselbe durch kohlensaures Kali zersetzt etc., weil hierbei der ganze Gehalt des Cyans an Eisen gebunden mit ausgefällt werde. — Ein käufliches Jodkalium würde man aber darum doch wohl immer sehr sorgfältig auf Cyankalium in bekannter Weise zu prüfen alle Veranlassung haben, eben so auch Tinctura Jodi auf Jodcyan etc.

Carbonicum. Kohlenstoff.

Carbo. Ueber die verschiedenen *Kohlenarten* in Bezug auf ihr Absorptionsvermögen und ihre Anwendungsfähigkeit zu Desinfectionen, Desodorificationen etc. ist von Vohl (Archiv der Pharmacie CXCV, 193—224) nach früheren Versuchen von Anderen und nach neuen eignen Versuchen eine eben so interessante als wichtige Abhandlung verfasst und mitgetheilt worden. Dieselbe gestattet keinen kürzeren Auszug und muss, um sie völlig zu würdigen und zu verwerthen, in ihrem ganzen Umfange gelesen werden, so dass ich hier nur darauf hinweisen kann.

Acidum carbonicum. Bekanntlich kann das aus gewöhnlichen Kalksteinen mit Schwefelsäure entwickelte *Kohlensäuregas* wegen des ihm anhaftenden widrigen Geruchs nicht zur Bereitung von Mineralwassern verwandt werden, und hat es davon bisher auch nicht practisch anwendbar befreit werden können, sey es, dass man es viele Male nach einander durch Wasser, oder durch eine Lösung von übermangansaurem Kali, oder durch concentrirte Schwefelsäure, oder selbst durch Königswasser streichen lässt, in Folge dessen man stets gezwungen war, den Magnesit dazu mit Schwefelsäure zu zersetzen und die dadurch bedeutenden Kosten mit dem aus der rückständigen Flüssigkeit gewonnenen Bittersalz zu vermindern. Da aber gegenwärtig dieses Bittersalz bei vielen anderen Gelegenheiten so massenhaft gewonnen wird, dass der Preis für dasselbe jene Kosten erheblich nicht mehr vermindern kann, so wird ein practisches Reinigungsmittel der Kohlensäure aus Kalksteinen sehr erwünscht kommen. Als ein solches empfiehlt nun Pfeiffer (Archiv der Pharmac. CXCVII, 223) das Kohlensäuregas durch *Olivenöl* zu führen, in welches Stücke von Bimstein eingelegt worden sind, um dem durchgehenden Gase zur Wegnahme der unangenehm riechenden Bestandtheile möglichst viele Berührungspunkte zu gewähren, zumal dabei ein Rühren in dem Oel nicht einfach auszuführen seyn würde.

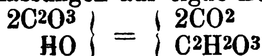
Bei der von Mallet in der Pariser Gasanstalt eingeführten directen Bereitung von Ammoniakliquor aus Gaswasser soll das Olivenöl durch Aufnahme der brenzlichen Oele sehr wesentliche Dienste leisten. Das Oel kann dann viele Male nach einander durch Erhitzen von den aufgenommenen flüchtigen Körpern befreit und wieder angewandt werden, bis man es schliesslich noch zu Wichse und zum Schmieren verwerthet.

Es ist möglich, dass das Olivenöl auch bei der Reinigung des Kohlensäuregases gute Dienste leistet, indem die riechenden Körper darin Producte der Fäulniss oder trocknen Destillation organischer Stoffe betreffen. Ob es aber nicht einfacher und zweckmässiger ist, die Kalksteine nach Reinsch's Angabe (Jahresb. für 1863 S. 88) durch so schwaches Glühen, dass noch keine Kohlensäure daraus weggeht, von den Riechstoffen zu befreien, lässt Ref. dahin gestellt. Dieses Verfahren von Reinsch scheint nicht znr allgemeinen Kenntniss gekommen zu seyn oder sich bei der Prüfung nicht bewährt zu haben.

Acidum oxalicum. Die verschieden ventilirte Frage, ob sich die *Oxalsäure* in einer Lösung in Wasser beim Aufbewahren verändere oder nicht, ist von Bizio (Zeitschrift für Chemie N.F. VI, 52) untersucht worden und hat derselbe gefunden, dass die Säure ganz unverändert bleibe, wenn ihre Lösung concentrirt ist, aber durch concurrirenden Sauerstoff der atmosphärischen zu Kohlensäure oxydirt werde, wenn die Lösung höchst verdünnt ist, dieselbe z. B. nur 0,4 Grammen Oxalsäure in 2 Pfund Wasser enthält, und auch dann nur sehr langsam und um so träger, je niedriger die Temperatur, und so umgekehrt.

Bourgoin (Annal. de Phys. et de Ch. Juin 1868 und Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. VIII, 97 u. XII, 8) hatte ferner angegeben, dass die Oxalsäure, wenn man ihre Lösung in Wasser in den Kreis der Voltaischen Säule bringe, theilweise durch freiwerdenden Sauerstoff zu Kohlensäure oxydirt würde.

Beider Angaben erfahren nun durch Carles (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XII, 163) eine dahin gehende Berichtigung, dass die Oxalsäure nicht durch freien Sauerstoff oxydirt wird, sondern durch mehrere Veranlassungen auf eigne Kosten ganz einfach nach



$$\left.\begin{matrix} 2C^2O^3 \\ HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2CO^2 \\ C^2H^2O^3 \end{matrix}\right.$$

in Kohlensäure und in Ameisensäure zerfällt. Auf Bussy's Veranlassung leitete nämlich Carles durch *eine* Lösung der Oxalsäure in Wasser einen Strom von Sauerstoffgas, durch eine andere Wasserstoffgas und durch eine dritte Stickgas: durch alle 3 Gase wurde die Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, als aber die Lösung auf +100° erhitzt worden war, hatten sie einen gleichen Effect, es ging Kohlensäure fort und das Wasser enthielt dann Ameisensäure. Wenn daher so indifferente Gase, wie Wasserstoffgas und Stickgas denselben Einfluss ausüben, wie Sauerstoff, so kann es nicht dieser seyn, welcher die Kohlensäure

durch Oxydation hervorbringt. Interessant bleiben aber immer die verschiedenen Veranlassungen zu dem Zerfallen der Oxalsäure auf eigne Kosten. Wie dieses Zerfallen beim Erhitzen der festen Säure vor sich geht, ist lange bekannt (Jahresb. für 1856 S. 119, für 1865 S. 139 und für 1870 S. 336) und angewandt, und nach obigen Mittheilungen wird man also auch eine verdünnte Lösung der Oxalsäure wohl nicht kochen und verdunsten können, ohne dass sich nicht Kohlensäure und Ameisensäure daraus erzeugen.

Sulfidum carbonicum. Ueber die Temperatur, bei der sich Schwefel und Kohle zu *Schwefelkohlenstoff* vereinigen, und über die Reinigung desselben sind neue Versuche von Sidot (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XIII, 239) angestellt worden, und hat derselbe dabei ganz interessante Resultate erhalten.

Er operirte mit einem zweckmässigen Apparat, und bekam darin beim

1) dunklen	Rothglühen	aus	5 Grm.	Kohle	17 Grm.	CS^2
2) wirklichen	„	„	6,3 „	„	29 „	„
3) heftigen	„	„	7,5 „	„	19 „	„

Diese Resultate weisen auf einem Blick aus, bei welcher Temperatur die Fabrikation des Schwefelkohlenstoffs am besten und vortheilhaftesten gelingt, sie zeigen ferner, wie die Bildung von einer gewissen Temperatur an immer bedeutender wird, und wie von einer gewissen höheren Temperatur an die Ausbeute wieder vermindert wird, und zwar dadurch, dass sich der Schwefelkohlenstoff (Jahresb. für 1870 S. 276) in einer gewissen höheren Temperatur theils gar nicht bildet und theils an gewissen kälteren Stellen wohl erzeugt, aber wieder zersetzt in Kohle und in Schwefel, welchen Sidot beim Operiren in heftiger Rothglühhitze auch abgesetzt fand, woraus er wiederum folgert, dass unter den vorliegenden Umständen keine niedere Verbindung zwischen Kohle und Schwefel hervorgebracht werden kann (Jahresb. f. 1870 S. 278).

Bei der Reinigung des Schwefelkohlenstoffs ist Sidot ferner zu Resultaten gekommen, in Folge der es wirklich scheinen will, wie wenn der bekannte übele Geruch des Schwefelkohlenstoffs doch von fremden Beimischungen abhängt (Jahresb. für 1869 S. 225). Sidot schüttelte nämlich gleiche Gewichtsmengen von dem rohen Schwefelkohlenstoff und blankem metallischem Quecksilber; es bildete sich schwarzes Schwefelquecksilber, welches er durch Filtration trennte, und dann wiederholte er das Schütteln und Wegfiltriren so oft, bis das Quecksilber darin ganz blank blieb und sich weiter kein Schwefelquecksilber mehr erzeugte. Der Schwefelkohlenstoff hatte nun seinen übelen Geruch ganz verloren und dafür den nach reinem Aether angenommen, und er konnte dann in Berührung mit Quecksilber so unverändert aufbewahrt werden. Mit dem Quecksilber kann man daher auch die geringsten Mengen von Schwefel, die sich mechanisch im Schwefelkohlenstoff aufgelöst befinden, sogleich entdecken, indem sie das Quecksilber schwärzen.

Sidot verlangt aber ganz bestimmt, dass man in der angeführten Art keine grosse Mengen von Schwefelkohlenstoff mit Quecksilber behandelt, sondern etwa 500 Grammen des ersteren mit 500 Grammen von dem letzteren.

Nach einer im vorigen Jahresberichte S. 276 gemachten Mittheilung wollte ferner Wartha den *Schwefelkohlenstoff* auf mehrfache Weise in einen starren Zustand gebracht haben. Diese Angabe ist nun von Ballo (Berichte d. deutsch. chem. Ges. in Berlin IV, 118) nicht richtig befunden, indem derselbe nachweist, dass die Bildung des vermeintlich starren Schwefelkohlenstoffs nothwendig die Gegenwart von Wasser voraussetzt, dass hiervon eine gewisse Menge gebunden wird, und dass die schneeartige Verbindung der Formel $CS^2 + 2HO$ entspricht, während Ducleaux dafür die Formel $CS^2 + HO$ aufstellt. Möglich wäre es aber doch wohl, dass 2 Verbindungen mit Wasser existiren.

In einem Nachtrage dazu (am angef. O. S. 160) theilen Ballo & Sajóhelyi mit, dass es ihnen gelungen sey, auch *Chloroform* und *Aethyljodür* unter denselben Umständen, wie den Schwefelkohlenstoff, in einen starren Zustand zu versetzen (ob durch Bindung von Wasser, wie wahrscheinlich, wird nicht bemerkt), und dass sie auch noch andere Flüssigkeiten auf ein solches Verhalten prüfen wollen.

Aus Ballo's Nachprüfungen und den darauf gegründeten Erklärungen sucht jedoch Wartha (Berichte d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin IV, 180 u. 296) nachzuweisen dass, wenn je etwas dazu beitrug, jeden Zweifel über die Natur des von ihm entdeckten starren Schwefelkohlenstoffs (d. h. ohne gebundenes Wasser) zu verscheuchen, dies die Abhandlung von Ballo im vollsten Maasse thue.

Tuchschmidt & Follenius (Berichte d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin IV, 583) haben ferner gezeigt, dass der Schwefelkohlenstoff sich mit gewöhnlichem Alkohol nicht, wie allgemein angenommen wird, nach allen Verhältnissen mischen lässt, sondern dass ein Sättigungspunkt des Weingeists stattfindet, der um so eher eintritt, je verdünnter der Weingeist ist. Absoluter Weingeist kann dagegen mit dem Schwefelkohlenstoff in jedem beliebigen Verhältniss vermischt werden

Ueber $+15°$, also bei gewöhnlicher Zimmer-Temperatur, schwankt das Lösungsvermögen des wasserhaltigen Alkohols mit der Temperatur nur wenig, aber unter $+15°$ dagegen sehr bedeutend, in Folge dessen z. B. eine bei $+15°$ gesättigte Lösung des Schwefelkohlenstoffs beim Abkühlen bis zu $+10°$ etwa ein Fünftel, bis zu $-10°$ etwa ein Drittel und bis zu $-12°$ etwa die Hälfte des aufgelösten Schwefelkohlenstoffs wieder ausscheidet. Zur Ersparung weiterer Correctionen müssen daher die Versuche über die Löslichkeit über $+15°$ angestellt werden. Tuchschmidt & Follenius stellten nun ihre Versuche bei $+17°$ in Cub. Centimetern an mit Alkoholproben von verschiedenem Wassergehalt, von denen sie für jeden Versuch 10 Cub. Centim. anwandten. Von den beiden folgenden Zahlenreihen weist die erste die Gewichtsprocente

von Weingeist in den angewandten Alkoholproben, und die zweite die Anzahl von Cub. Centim. des Schwefelkohlenstoffs, welche sich in den 10 Cub. Centim. der Alkoholproben bei +17° lösen:

98,50	18,20
98,10	13,20
96,95	10,00
93,54	7,00
91,37	5,00
84,12	3,00
76,02	2,00
.	.
.	.
.	.
.	.
48,40	0,20
47,90	0

T. & F. zeigen dabei auch, wie man nach der Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs den Gehalt an Weingeist in einem wasserhaltigen Alkohol nach Gewichtsprocenten berechnen kann, worauf ich hier hinweise, mit dem Bemerken, dass ein Alkohol, der sich mit Schwefelkohlenstoff nach allen Verhältnissen vermischen lässt, eo ipso als ein absoluter Weingeist angesehen werden kann.

Acidum hydrocyanicum. Dass die *Blausäure* mit dem Morphin ein beachtenswerthes Salz bilden, dagegen sich nicht mit Strychnin vereinigen kann, wird in der Pharmacie organischer Körper beim Morphin und Strychnin referirt werden.

Aqua Amygdalarum amararum concentrata. Die Leistungsfähigkeit der von Pettenkofer (Jahresb. für 1861 S. 108) empfohlenen Bereitungsweise des *Bittermandelwassers* gegenüber der älteren, allgemein üblichen und vorgeschriebenen Methode ist von Rieckher (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXV, 86) einer genauen experimentellen Prüfung unterzogen worden. Derselbe wandte dazu einerlei bittere Mandeln an, nachdem daraus in der weiter unten beim „Oleum Amygdalarum" angegebenen Weise das fette Oel warm ausgepresst worden war, und welche hierbei 35 Proc. davon geliefert hatten. Zu beiden Methoden wurden 39 Unzen des zerriebenen Presskuchens verwandt, die also je 60 Unzen der noch nicht zerstossenen und gepressten bittern Mandeln entsprachen, und in beiden Fällen wurde die in der wohlbekannt verschiedenen Art vorbereitete Mandelmasse der vorschriftsmässigen Dampfdestillation in einerlei Weise unterworfen und das Destillat zu 3 Fractionen, nämlich zunächst zu 60, dann zu 36 und darauf noch einmal zu 36 Unzen aufgefangen, um dieselben vergleichend auf ihren Gehalt an Blausäure zu prüfen, welche Prüfung mit allemal 1 Unze einer jeden Fraction zu weiteren Berechnungen ausgeführt wurde. Nach der *älteren* Vorschrift operirt ergaben einen summarischen Gehalt an Blausäure die

ersten	60 Unzen	(0,8045 Gran pro 1 Unze)	von	48,270 Gran
zweiten	36 „	(0,2417 Gran pro 1 Unze)	„	8,701 „
dritten	36 „	(0,124 Gran pro 1 Unze)	„	4,464 „
				61,435 Gran

nach der Vorschrift von Pettenkofer dagegen die

ersten	60 Unzen	(0,852 Gran pro 1 Unze)	von	51,120 Gran
zweiten	36 „	(0,199 Gran pro 1 Unze)	„	7,164 „
dritten	36 „	(0,087 Gran pro 1 Unze)	„	3,132 „
				61,416 Gran

In diesen Resultaten liegt zunächst eine neue Bestätigung der früheren Erfahrungen, nach welchen man aus guten bitteren Mandeln so viel blausaures Bittermandelöl erzielen kann, dass der Gehalt an wahrer Blausäure darin für jede Unze Wasser mindestens 1 Gran beträgt. Dann folgt daraus, dass sich diese Erzeugung nach beiden Methoden so völlig gleich vollzieht (nämlich =61,435 : 61,416), wie man solches kaum hätte erwarten sollen, und zeigt sich hierbei nur darin eine wichtige Verschiedenheit, dass die nach der in dem citirten Jahresberichte ausführlich beschriebenen Vorschrift von Pettenkofer vorbereitete Mandelmasse bei der Destillation das erzeugte blausaure Bittermandelöl erheblich rascher zum Ueberdestilliren entlässt, als die nach der älteren Methode präparirte Masse, wie solches eine Vergleichung der beiden obigen Uebersichten leicht einsehen lässt, und hat dieses Resultat für die Praxis insofern seine Bedeutung, dass wohl keine Pharmacopoe mehr einen so grossen Gehalt an Blausäure in dem Präparat fordern wird, wie Rieckher in der ersten im Gewicht den angewandten bitteren Mandeln gleichkommenden Fraction fand, sondern nur $^2/_3$ (Ph. bor.) oder $^1/_2$ (Ph. Württ.) etc. Gran pro Unze, und dass man also nach vollendeter Destillation dieselbe mit den folgenden Fractionen bis zur geforderten Stärke zu verdünnen hat (Jahresb. für 1869 S. 225), wobei offenbar, wenn man nach Pettenkofer's Vorschrift arbeitet, nicht unerheblich mehr von dem justirten Präparat erhalten wird. Wenn in Folge dieser Resultate das Verfahren von Pettenkofer sich vortheilhafter herausgestellt hat, so dürfte es sich nur noch um die Entscheidung handeln, welche von beiden Methoden practisch einfacher, leichter und *sicherer* ausführbar befunden werden könnte. — Uebrigens wird wohl Niemand die Reste der Fractionen, welche auf die erste Hauptportion folgen und nicht zur justirenden Verdünnung derselben verbraucht werden, als unnütz weggiessen, sondern durch Rectification concentriren etc.

2. Elektropositive Grundstoffe und alle ihre Verbindungen.

Kalium. Kalium.

Cyanetum ferrico-Kalicum. Für die Verwandlung des Kaliumeisencyanürs =FeCy+2KCy+3HO in *Kaliumeisencyanid* =FeCy³

+3KCy gibt Wenzell (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 927) das folgende anscheinend sehr practische Verfahren an:

Man löst 1 Theil Kalibichromat und 5,72 Theile Kaliumeisencyanür in 60 Theilen Wasser auf, fügt 3 Theile Salzsäure von 1,16 spec. Gewicht hinzu und kocht die Mischung unter öfterem Ersetzen des wegdunstenden Wassers, bis die Flüssigkeit nicht mehr durch Eisenchlorid gefällt wird. Man filtrirt nun das abgeschiedene Chromsesquioxydhydrat ab, wäscht dasselbe mit Wasser nach und verdunstet das Filtrat zum Krystallisiren. Zeigt die verdunstete Flüssigkeit eine saure Reaction, so macht man sie mit kaustischer Kalilauge schwach alkalisch, wodurch das Anschiessen des verlangten Salzes sehr befördert wird.

Die angeführten relativen Gewichtstheile der Materialien müssen genau inne gehalten werden, und namentlich darf man nicht mehr Salzsäure anwenden, weil ein Ueberschuss von derselben entsprechend Chromsesquioxydhydrat lösen und dadurch Chromsesquichlorid in die Flüssigkeit bringen würde, in welchem Falle dieselbe eine grüne Farbe bekommt und dann mit Ammoniak grünes Chromsesquioxydhydrat abscheidet.

Das Verfahren scheint alle Beachtung zu verdienen, indem es das sonst bekanntlich übliche lästige Einleiten von Chlor in eine Lösung von Blutlaugensalz beseitigt, die Materialien dazu sehr billig allerwärts zu haben sind, und schon dadurch auch das Verfahren von Reichardt (Jahresb. für 1869 S. 227) übertrifft.

Tartarus crudus. Vom *rohen Weinstein* des Handels hat Sticht (Wittstein's Vierteljahresschrift XX, 447) 20 verschiedene Proben auf ihren Gehalt an wahrem sauren weinsauren Kali (Weinstein) und weinsauren Kalk untersucht und davon nach Procenten erhalten

	Weinstein:	Weinsaurer Kalk:
1) Spanien	41,36	52,00
2) „	84,60	10,40
3) Deutschland	34,00	33,80
4) „	84,50	7,80
5) „	77,00	9,00
6) Oesterreich	75,00	10,40
7) Messina	88,36	9,00
8) „	84,60	7,80
9) Oporto	90,00	4,00
10) „	62,00	11,70
11) „	48,00	5,25
12) „	71,44	7,80
13) „	77,00	7,50
14) Messina	75,00	13,00
15) „	75,00	9,00
16) „	84,60	9,00
17) „	82,70	7,80
18) Oesterreich	75,00	7,80
19) Lees (in Nordcarolina?)	39,50	5,00
20) Spanien	3,60	40,00

Die ersten 8 Sorten hatten eine *blonde* und die folgenden 12 eine *rothe* Farbe. — Nr. 19 wird für eine getrocknete Weinhefe und Nr. 20 für den getrockneten Rückstand von der Weinsteinraffination erklärt. — Selbstverständlich verdienen diese Resultate einer besonderen Berücksichtigung.

Kali tartaricum. Wegen des *neutralen weinsauren Kali's* macht Heintz (Archiv der Pharmacie CXCVI, 128) darauf aufmerksam, dass es im Handel häufig mit so vielem einfach- oder zweifach-kohlensaurem Kali verunreinigt vorkomme, um anstatt dieser beiden Salze in Ermangelung derselben zu Saturationen gebraucht werden zu können (vrgl. weiter unten den Artikel „Hydrargyrum").

Natrium. Natrium.

Hydratum natricum. Auf Veranlassung von Almén hat Linroth (Upsala Läkareförenings Förhandlingar VI, 506) nach den Angaben von Hermes (Jahresb. für 1870 S. 292) das *krystallisirte Natronhydrat* darzustellen gesucht, um zu erfahren, ob man nicht durch dasselbe das gewöhnliche Natronhydrat von seinen fremden Beimischungen befreien, also völlig reinigen könne.

Er bereitete daher aus gewöhnlicher unreiner Soda mit Kalk eine Natronlauge; dieselbe war gelb gefärbt und zeigte bei der Prüfung einen ansehnlichen Gehalt an Chlornatrium, schwefelsaurem Natron, kohlensaurem Natron und auch Thonerde. Diese Lauge concentrirte er nun bis zu 1,215 spec. Gewicht und darauf, als dann noch keine Krystallisation bei —22° eintrat, bis zu 1,375 spec. Gewicht. In der nun so concentrirt gewordenen Lauge ging in einer zwischen —16 und —22° wechselnden Temperatur, welche im Anfang Februar theils schon natürlich zu Gebote stand und, wenn nicht völlig, künstlich unterstützt wurde, die Krystallisation rasch und gut vor sich. Die dann erzeugten Krystalle wurden in einen bedeckten Trichter gesammelt und die Mutterlauge davon an einem geeigneten Orte völlig abtropfen gelassen, worauf sie sich als so reines Natronhydrat herausstellten, dass man nur noch Spuren von kohlensaurem Natron und Chlornatrium darin entdecken konnte. Das sehr einfache Verfahren liefert also ein so reines Präparat, dass man die Anwendung desselben nur empfehlen kann, namentlich in Gegenden wo, wie in Schweden, anhaltende kalte Winter herrschen. Es besteht nur darin eine Schwierigkeit, die Mutterlauge von den Krystallen so abfliessen zu lassen, dass dieselben dabei keine Kohlensäure aus der Luft anziehen.

Uebrigens ist dabei noch zu bemerken, dass die genannten fremden Salze in der Lauge sich schon bei dem starken Einkochen derselben reichlich ausscheiden und daher zweckmässig durch Filtration durch Schiessbaumwolle (bomullskrut) von Zeit zu Zeit entfernt werden müssen, damit sie nicht zwischen die Krystalle von Natronhydrat gerathen.

Natron sulphovinicum s. *aethylosulphuricum.* Die Anwendung des *schwefelweinsauren Natrons* als Heilmittel scheint sich weiter zu verbreiten. Bei der Bereitung desselben im krystallisirten Zustande stiess Diez (Jahresb. für 1870 S. 297) auf nicht besiegte Schwierigkeiten, aber in der Fabrik von Schering in Berlin (Archiv der Pharmacie CXCVI, 251) wird dasselbe bereits zum Verkauf in kleinen, durchsichtigen und glänzenden Blättern und sechsseitigen Tafeln dargestellt, welche der Formel $\dot{A}e\bar{\ddot{S}}+\dot{N}a\dddot{S}+2\bar{H}O$ entsprechen. Wie die Herstellung in diesen Krystallen gelingt, hat Schering nicht genauer mitgetheilt, aber er gibt davon folgende Verhältnisse an:

Die Krystalle schmecken süsslich salzig, zerfliessen an feuchter Luft, lösen sich in weniger als der gleichen Gewichtsmenge Wasser mit Kälteerzeugung und auch leicht in Alkohol auf. Die 2 Atome Krystallwasser gehen daraus schon beim gelinden Erwärmen weg (das von Diez pulverförmig dargestellte Salz ist daher offenbar wasserfrei gewesen), worauf das Salz schmilzt und schon wenig über +100° zersetzt wird, so wie es auch schon eine Zersetzung erfährt, wenn man die Lösung desselben in Wasser kocht. Die Lösung dieses Salzes in Wasser darf mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, kohlensaurem Ammoniak, Chlorbarium und salpetersaurem Silberoxyd keine Reactionen geben.

Schering hat gefunden, dass ein geringer Gehalt an kohlensaurem Natron die leichte Zersetzung des schwefelweinsauren Natrons sehr wesentlich vermindere, und dass daher ein solcher Gehalt wohl nicht zu beanstanden seyn dürfe.

Ungeachtet der Vorzüge, welche dieses Salz nach Diez vor dem Glaubersalz haben kann, schreibt Schering ihm doch keine günstige Zukunft zu, und zwar wegen der Zerfliesslichkeit und wegen des hohen Preises.

Natron carbonicum. Den schon aus den Erfahrungen von Zimmer, Flach und Stieren (Jahresb. für 1856 S. 97 und für 1857 S. 102) bekannten sehr gewöhnlichen Gehalt an Natriumeisencyanür oder, wiewohl selten, an Cyannatrium in der *Soda* bringt Heintz (Archiv der Pharmac. CXCVI, 128) durch die Mittheilung wieder in Erinnerung, dass er von seinem Collegen Albers ein aus roher *Soda* mit reiner Essigsäure bereitetes *Natron aceticum* erhalten habe, welches ganz blau gefärbt war und nach dem Auflösen in Wasser ziemlich viel Berlinerblau absetzte, dessen Entstehen er also ganz richtig einem Gehalt an Cyan in der Soda zuschreibt, wahrscheinlich aber wohl in Gestalt von Natriumeisencyanür, was sich bei den Operationen zersetzte oder irgendwie mit einer Eisenverbindung in Berührung kam.

Natron biboracicum. Gille (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XIII, 208) macht darauf aufmerksam, dass vom *Borax* im Handel zwei durch äussere Form und durch einen ungleichen Gehalt an Wasser verschiedene Sorten existiren, ein *prismatischer*

$=\dot{N}a\ddot{B}^2+10HO$ in den früher allein nur bekannten Krystallmassen bei 79° erhaltener, und ein *octaedrischer* $=\dot{N}a\ddot{B}^2=5HO$ in isolirten prismatischen Krystallen bei +56° und darunter angeschossener, und er knüpft daran die Bemerkung, dass nur der erstere officinell sey und der letztere zu medicinischer Anwendung nicht dafür substituirt werden dürfe, es sey denn, dass man in den Fällen, wo Lösungen davon verlangt werden, von dem letzteren so viel weniger anwende, als dem geringeren Wassergehalt entspricht (100 $\dot{N}a\ddot{B}^2+5HO$ = 130,86 $\dot{N}a\ddot{B}^2+10HO$ Ref.). In anderen Fällen, z. B. zu Pulvern, würde man den octaedrischen durch Umkrystallisiren in den prismatischen Borax umzuändern haben.

Der octaedrische Borax bildet durchsichtige vereinzelte und verwitternde Krystalle, wodurch er von dem officinellen prismatischen Borax schon unterschieden werden kann.

Natron silicicum. Da der Schluss, welchen Flückiger (Jahresb. für 1869 S. 296) an die von ihm beobachteten Reactionen des *Wasserglases* knüpfte (dass nämlich die im Wasser am reichlichsten löslichen Salze von den 4 Alkalien das Vermögen besitzen, die Kieselerde aus einer concentrirten Lösung von Wasserglas abzuscheiden), offenbar die Ansicht involvirt, dass der Niederschlag wenigstens im Wesentlichen nur Kieselerdehydrat betreffe, eine Reaction aber zwischen Wasserglas und den neutralen Salzen von Alkalien mit Abscheidung von freier Kieselerde chemisch unzulässig erscheint, sondern hier vielmehr Grund zu der Annahme vorliegt, dass sich das Wasserglas den Seifen ganz analog verhalte und, gleichwie diese aus ihrer Lösung in Wasser durch neutrale Alkalisalze als Seifen, nur als kieselsaures Alkali abgeschieden werde, so hat Heintz (Archiv der Pharmac. CXCVI, 1) den Niederschlag untersucht und seine Annahme als völlig begründet erkannt.

Unter seiner Leitung bereiteten nämlich Thüssing u. Höne ein Wasserglas, welches alle die Eigenschaften besass, welche Flückiger davon aufführt. Der Erstere fällte die Lösung desselben mit starkem Ammoniakliquor und der Letztere mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Natron, und beide Niederschläge enthielten nach völligem Auswaschen mit ihren Fällungsmitteln und zuletzt mit schwachem Alkohol das Natron und die Kieselerde in dem relativen Gewichtsverhältnisse, dass sie übereinstimmend der Formel $\dot{N}a\ddot{S}i^4$ entsprachen, mithin wahres Natron-Wasserglas waren, welches sich auf diese Weise mit Ammoniakliquor vortrefflich in chemisch reinem Zustande darstellen lässt. Der Niederschlag mit salpetersaurem Natron enthielt, als er lufttrocken geworden war, noch 8 Atome Wasser, entsprach also der Formel $\dot{N}a\ddot{S}i^4+8\dot{H}$.

Das Wasserglas verhält sich demnach gegen neutrale Alkalisalze völlig eben so, wie Seifen, aber während die letzteren auch durch kaustisches Kali aber nicht durch Ammoniakliquor ausge-

schieden werden, scheidet sich das Wasserglas nicht durch kaustisches Kali, sondern nur durch Ammoniakliquor aus.

Ammonium. Ammonium.

Liquor Ammonii caustici purissimus. Unter diesem Namen bietet Schering (Archiv der Pharmac. CXCVI, 251) einen chemisch reinen *Ammoniakliquor* von 0,960 spec. Gewicht an, den er in seiner Fabrik zu Berlin aus dem käuflichen Liquor darstellt, welcher in Folge seiner Gewinnung aus Gaswasser, wie schon im Jahresberichte für 1864 S. 450 berichtet wurde und wovon sich auch Schering überzeugte, stets brenzliche organische Stoffe enthält und daher in Apotheken ganz unzulässig ist. Dieser Gehalt erklärt z. B. verschiedene Färbungen, welche bei der Bereitung von Liquor Ammonii acetici, Bromammonium und anderen Salzen mit einem solchen Liquor auftreten, und welche dann nur schwer oder gar nicht practisch zu beseitigen sind.

Die Reinigung bewirkt Schering, gleichwie Müller (Jahresb. für 1869 S. 251) durch Destillation mit 1 bis 2 und selbst, wenn der Gehalt sehr gross ist, 3 Proc. übermangansaurem Kali, und da er auch dieses viel gebräuchliche Salz im Grossen darstellt und daher die Mutterlaugen und kleine nicht verkäufliche Krystalle davon für die Reinigung des Ammoniakliquors anzuwenden Gelegenheit hat, so ist er dadurch in den Stand gesetzt, den damit chemisch rein erzielten Ammoniakliquor sehr billig und zwar 100 Pfund für 10 Thaler zu liefern.

Barium. Barium.

Chloretum baryticum. In dem *Chlorbarium* der Fabriken hat Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XX, 249) einen zwar sehr geringen, aber anscheinend häufig vorkommenden Gehalt an unterschwefligsaurem Baryt nachgewiesen, zu dessen Aufsuchung darin er dadurch veranlasst wurde, dass seine Schüler in einer in Wasser sich klar auflösenden Mischung von Quecksilberchlorid, salpetersaurem Baryt, Chlorstrontium, Chlorcalcium und Chlorammonium durch Chlorbarium auch Schwefelsäure gefunden zu haben behaupteten und Wittstein sich dann auch von der Fällbarkeit jener Mischung durch Chlorbarium überzeugte, ohne sich sogleich dieselbe erklären zu können. Bei der dann unternommenen Verfolgung des Räthsels fand er denn, einerseits dass Quecksilberchlorid mit unterschwefligsaurem Natron verhältnissmässig stark und weiss gefällt wird, und anderseits dass die gemeinschaftliche Lösung der genannten Salze, wenn er sie mit Salpetersäure versetzte und kochte, schwefelsauren Baryt abschied, wodurch sich mithin in dem Chlorbarium ein Gehalt an unterschwefligsauren Baryt offenbar kund gab, den Wittstein mit der Annahme leicht erklärlich findet, dass man zur Bereitung des Chlorbariums wie gewöhnlich Schwefelbarium angewandt und dasselbe mit Salzsäure nicht völlig

zersetzt habe, worauf der sich mit auflösende Rest von Schwefelbarium nachher auf Kosten des Sauerstoffs der Luft zu unterschwefligsaurem Baryt oxydirt und dieser in das Chlorbarium verschleppt worden sey. Bei analytischen Versuchen und ebenso auch bei der Anwendung als Heilmittel ist diese Nachweisung mithin gehörig zu würdigen (vrgl. den Artikel „Chloretum hydrargyricum“ weiter unten).

Oxydum baryticum. Wie schon Kuczynski 1855 und 1861 A. Müller, lehrt jetzt wiederum Rosenstiehl (Bull de la Soc. industr. de Mulhouse 1870 p. 127) die Bereitung des *kaustischen Baryts* aus Schwefelbarium mittelst Zinkoxyd, ohne dabei seine Vorgänger zu erwähnen. Da ich das Verfahren mittelst Zinkoxyd nach Müller im Jahresberichte für 1861 S. 124 speciell angegeben habe, so kann ich in dieser Beziehung darauf hinweisen. Aber Rosenstiehl hat auch die Löslichkeit des Baryts in Wasser von Rühlmann bei Temperaturen von 0° bis +78°,5 untersuchen lassen, welcher gefunden hat, dass 100 Theile Wasser von dem Baryt lösen:

bei 0°	1,5 Theile	bei +46°	9,5 Theile
+ 6°	1,8 „	54°	14,0 „
6°,5	1,9 „	58°,5	17,2 „
12°	2,4 „	59°	17,5 „
15°,5	2,9 „	64°	23,8 „
16°	3,0 „	68°,5	27,7 „
21°	3,6 „	69°	31,6 „
22°	3,7 „	70°	31,9 „
30°	5,0 „	73°	44,9 „
36°	6,4 „	77°,2	70 „
41°	7,6 „	78°,5	85 „

Das krystallisirte Barythydrat schmilzt bei +78°,5 und die Krystalle enthalten dann auf 100 Theile Wasser 85 Theile Baryt $=\dot{Ba}\dot{H}^{10}$. Diese Löslichkeits-Verhältnisse stimmen nicht ganz mit den früheren von Vogel und von Poggiale (Jahresb. für 1845 S. 111 und für 1859 S. 97) überein, und während nach Poggiale's Bestimmungen die Menge des aufgelösten Baryts ziemlich der steigenden Temperatur entsprach, macht sie nach Rühlmann's Beobachtungen eigenthümliche Sprünge.

Dem krystallisirten Barythydrat ist übrigens auch ein der Formel $\dot{Ba}\dot{H}^{9}$ entsprechender Wassergehalt vindicirt worden.

Baryta carbonica. Zur einfachen Gewinn ng eines reinen *kohlensauren Baryts* aus dem billigen natürlichen Witherit gibt Creuse (Americ. Journ. of Pharmac. 4 Ser. I, 15) das folgende von ihm ermittelte Verfahren an:

Man übergiesst den Witherit in Stücken oder als Pulver mit der 4- oder 5fachen Menge von Wasser und setzt allmälig Salzsäure hinzu, um ihn darin so aufzulösen, dass schliesslich noch ein Rest bleibt und die Salzsäure mithin völlig gesättigt ist. Die Lösung wird nun durch Filtration oder durch Decantiren geklärt

und dann mit einer Lösung von Oxalsäure versetzt, so lange dadurch noch ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk erfolgt, den man abfiltrirt (die Lösung von 1 Pfund Witherit erfordert dazu meist nur 30 Gran Oxalsäure, aber ein kleiner Ueberschuss von derselben ist nicht nachtheilig). Versetzt man nun das Filtrat mit kaustischer Natronlauge, bis es bestimmt alkalisch reagirt, so schlagen sich Eisen, Thonerde, Kupfer, Blei und andere fremde Körper nieder, und aus der nun wieder filtrirten Flüssigkeit fällen kohlensaure Alkalien reinen kohlensauren Baryt. Einen etwaigen Einwand, dass das Präparat einen Gehalt von Strontian behalte, begegnet Creuse mit der Bemerkung, dass der Witherit selten kohlensauren Strontian enthalte und dass die ältere Bereitungsweise aus Schwerspath mit demselben Fehler behaftet sey, dass man dasselbe auch davon, wenn es verlangt werde, leicht noch befreien könne, wenn man das Präparat in Salzsäure löse und dann aus dem, durch wiederholte Umkrystallisirungen rein dargestellten Chlorbarium den reinen kohlensauren Baryt durch Alkalien fällen könne.

Calcium. Calcium.

Calcaria phosphorica. Dem zum inneren Gebrauch bestimmten künstlichen *phosphorsauren Kalk* des Handels hat Duquesnel (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XIII, 209) nicht allein *kohlensauren Kalk* sondern auch bis zu $^1/_2$ Procent *Blei* in Gestalt von Oxychlorür beigemengt gefunden. Der kohlensaure Kalk rührte wahrscheinlich davon her, dass man einfach weiss gebrannte Knochen fein präparirt hatte, und er gibt sich durch Aufbrausen zu erkennen, wenn man ein solches Falsum in Salzsäure auflöst (ein Practiker erkennt diesen Betrug schon durch völlig amorphe Beschaffenheit und mattes Ansehen). Das Blei findet man in der Lösung mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff, und zur Nachweisung des Chlors würde man das Präparat in Salpetersäure lösen und die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzen müssen. Der Gehalt an Blei resultirt wahrscheinlich aus den Gefässen von Blei, die man häufig in Fabriken benutzt.

Bei diesem Präparat ist aber auch noch seine richtige Herstellungsweise und die davon abhängige richtige Zusammensetzung zu beurtheilen (Jahresb. für 1866 S. 195).

Calcaria chlorata. In einer gleich gründlichen Weise, wie im Vorhergehenden beim Chlorwasser, hat Biltz zugleich auch die von der Preussischen Pharmacopoe vorgeschriebene Bestimmungsweise des Gehalts an activem Chlor im *Chlorkalk* mittelst schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniumoxyd einer genauen experimentellen Prüfung unterzogen und gefunden, wie er vermuthete, dass sie bei diesem Präparate aus den beim Chlorwasser erörterten Gründen ebenfalls ganz verworfen werden muss, nämlich in Folge der gleichzeitig zersetzenden Einwirkung des Chlors auf das Am-

moniak in dem Doppelsalze, wodurch ein secundärer Verbrauch und ein diesem entsprechender Verlust an Chlor herbeigeführt wird, der sich zwar unter gewissen Bedingungen beim Chlorkalk durch Oxydation vom ausgeschiedenen Eisenoxydul auf Kosten des Sauerstoffs der Luft ziemlich ausgleicht und daher nicht so belangreich zu seyn scheint, wie beim Chlorwasser, der aber, wie bei demselben schon erörtert wurde, unter ungünstigen Umständen auch sehr bedeutend werden kann, so dass mit jenem Doppelsalze eine sichere und richtige Bestimmung des Gehalts an activen Chlor auch bei dem Chlorkalk in keiner Weise zu bewirken steht. Ausserdem spielt auch beim Chlorkalk derselbe Berechnungsfehler seine Rolle, wie beim Chlorwasser, denn wenn auch hier nur das Eisenoxydulsalz in dem Doppelsalze oxydirt würde (was aber wie gesagt nicht der Fall ist) und wenn der Chlorkalk *mindestens* 10 Procent actives Chlor enthalten soll, so wären für 100 Theile Chlorkalk nicht 110 Theile, wie die Pharmacopoe angibt, sondern 110½ Theil von dem Doppelsalz erforderlich, um jene 10 Procent Chlor ausweisen zu können.

Daher sind wir zur Werthbestimmung des Chlorkalks ebenfalls wieder auf das schwefelsaure Eisenoxydul $= \dot{Fe}\dddot{S} = 7\dot{H}$ zurückverwiesen, welches Salz dabei aber auch in keiner Weise etwas zu wünschen übrig lässt, nur hat es Biltz auch hier als durchaus nöthig befunden, in saurer Flüssigkeit zu operiren, d. h. der Lösung des Eisenoxydulsalzes eine angemessene Menge einer Säure zuzusetzen, als welche man hier nicht Schwefelsäure, sondern Salzsäure anwendet, um eine klare hellgelbe Flüssigkeit zu erzielen, aber wegen der schliesslichen Controlprobe mit übermangansaurem Kali warnt Biltz davor, dass man den Zusatz von Salzsäure nicht über Bedürfniss hinaus vergrössere.

Allemal 100 Gewichtstheile des reinen krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls weisen durch ihre völlige Oxydation 12,765 Gewichtstheile activen Chlors im Chlorkalk aus, folglich 78,34 Gewichtstheile genau die 10 Theile Chlor, welche 100 Gewichtstheile Chlorkalk nach der Preussischen Pharmacopoe wenigstens enthalten sollen. Wahrscheinlich dürfte die zu erwartende neue Pharmacopoe doch wohl einen Chlorkalk fordern, dessen Minimalgehalt an activem Chlor bedeutend reicher ist. Für jede andere beliebte Menge von Chlor ist übrigens nach den angegebenen Zahlen sehr leicht die dadurch oxydirbare Quantität von schwefelsaurem Eisenoxydul zu berechnen.

Graeger (Pharmac. Centralhalle XII, 411) erklärt die Prüfung des Chlorkalks mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, gleichwie Biltz, für völlig unrichtig. Ebenso hat er die Methode von Wagner mit Jodkalium gleichwie schon Mohr umständlich und kaum gleiche Resultate gewährend befunden, während ihm das Verfahren von Penot alles leistete, was man fordern kann, nur etwas weitläufig sich gestaltete, was mit gleich richtigen Resultaten nicht der Fall ist, wenn man die Prüfung mit schwefelsaurem Eisenoxydul in folgender Art maassanalytisch ausführt:

Er setzt zu einer verdünnten und stark angesäuerten Eisenvitriollösung, deren Titre auf $^{1}/_{10}$ Normal-Chamäleon genau festgestellt ist, die Lösung des Chlorkalks in der Weise, dass sich die Pipette mit ihrer Spitze dicht über dem Boden entleert, und die Chlorkalklösung wo möglich die unterste Schicht bildet. Dann schliesst er das Gefäss mit seinem Stöpsel, schüttelt durch einander und lässt einige Minuten lang ruhig stehen. Bei Anwendung einer genügenden Menge von Eisenvitriol lässt sich hierauf beim Oeffnen des Glases kaum ein Geruch nach chloriger Säure wahrnehmen, meist gar nicht. Nun nimmt er den Ueberschuss des Eisenoxyduls mit der $^{1}/_{10}$ Chamäleonlösung weg, und was man hiervon weniger verbraucht, als auf die gleiche Menge von der Eisenoxydullösung, ist durch die unterchlorige Säure, resp. dem Sauerstoff des Chlorkalks ersetzt worden. Da die Chamäleonlösung der des arsenigsauren Natrons gleichwerthig ist, so ist auch hier die Berechnung ganz dieselbe, d. h. 100 Cub. Centimeter Chamäleonlösung entsprechen 3,546 Grammen Chlor, resp. 0,8 Grammen Sauerstoff, woraus man zugleich ersieht, dass man z. B. auf 1 Gramm Chlorkalk, dessen Gehalt an Chlor zu 3,3546 Grammen vorausgesetzt, mindestens 0,278 Grammen schwefelsaures Eisenoxydul anwenden müsste; aber man wird gut thun, in allen Fällen 0,4 bis 0,5 Grammen reinen Eisenvitriol zu nehmen, um so sicherer wird dann alles freiwerdende Chlor aufgenommen.

Der Vortheil dieses Verfahrens liegt, abgesehen davon, dass man dabei keines Indicators bedarf, darin, dass man mehrere Versuche in derselben Flüssigkeit (natürlich nach Zusatz einer neuen Portion Eisenvitriol) vornehmen, also sehr schnell arbeiten kann, und ferner darin, dass man von der Beschaffenheit der Eisenvitriollösung, ob dieselbe mehr oder weniger oxydhaltig sey oder nicht, ganz unabhängig ist, sobald man deren Gehalt an Oxyd nur ein Mal festgestellt hat. Eine solche Lösung hält sich in einem gut verschlossenen Gefässe mehrere Tage lang zum Gebrauch tauglich, wiewohl sie auch, da sie keinen bestimmten Titre zu halten braucht, jeden Augenblick frisch bereitet werden kann. Graeger wendet übrigens eine Lösung an, welche 10 Proc. schwefelsaures Eisenoxydul enthält und stark angesäuert worden ist.

Magnesium. Magnesium.

Magnesia sulphurica. Bei Gelegenheit der mitgetheilten Reinigung des Kohlensäuregases mit Olivenöl (S. 216) macht Pfeiffer auch darauf aufmerksam, dass er in einer deutschen Apotheke ein an überschüssiger Schwefelsäure so reiches *Bittersalz* angetroffen habe, dass es den zur Verwahrung dienenden eleganten Papiersack ganz zerfressen hätte.

Magnesia ricinolica. Die im vorigen Jahresberichte S. 304 nach Waltl gemachte Mittheilung über diese Seife involvirt ein Plagiat und eine falsche Angabe über das Land, wo man sie ver-

wende. In Betreff der Bereitungsweise weist nämlich Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 380) völlig begründet nach, dass sie eine wörtliche Uebersetzung der von ihm dazu in seinem „Manuale pharmaceuticum 1859 p. 147“ lateinisch verfassten Vorschrift ist, und in der „Schweizer. Wochenschrift 1871 S. 321“ theilt ein Herr F.... mit, dass ihm in der *Schweiz* weder ein Apotheker, der sie bereite, noch ein Arzt, der sie verordne, bekannt sey, in Folge dessen es nur möglich seyn könne, dass diese Seife dort den geheimnissvollen Regionen der Volksmedicin angehöre.

Aluminium. Aluminium.

Aluminium chloratum. Das *Chloraluminium* scheint nach den Versuchen von Gamgee (Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 699) als ein bedeutungsvoller Concurrent der Carbolsäure auftreten zu wollen, indem es dasselbe wie diese leisten und dabei den grossen Vorzug besitzen soll, dass es unschädlich und fast geschmacklos sey. In England wird dasselbe daher schon im Grossen bereitet und unter dem Namen

Chlor-Alum (Chlor-Alaun) in den Handel gebracht, welcher Name jedoch sehr unzweckmässig erscheint, weil er gar leicht eine Verwechselung mit *Chloralum* (Chloral), wie man das Wort auch schon stellenweise in der deutschen Literatur geschrieben antrifft, veranlassen kann, welche unangenehme Folgen haben würde. In der deutschen Literatur (deutsche Industrie-Zeitung 1871 S. 56; Leipziger Apotheker-Zeitung VI, 150; etc. etc.) hat man es übrigens gewöhnlich besser

Chloraluminiumhydrat genannt, von welchem Namen die Silben „Hydrat“ wegfallen können, weil man sie auch bei anderen wasserhaltigen Salzen nicht anwendet.

Nach dem „The Lancet 1871 Nr. 9 p. 305“ soll dieses Chloraluminium die Zersetzung organischer Körper verhindern, eine schon eingetretene Fäulniss verzögern, schädliche Fäulnissgase absorbiren, Parasiten zerstören etc. Nahrungsmittel sollen sich in einer schwachen Lösung des Salzes von etwa 1,006 bis 1,010 spec. Gewicht lange Zeit unverändert halten (durch eine stärkere Lösung aber einen Beigeschmack bekommen). Es soll ferner Schleusenwasser besser geruchlos machen und von fremden Stoffen befreien, wie Eisenoxyd (s. Eisenchlorid im folgenden Artikel), so wie auch den Werth der Düngstoffe nicht vermindern, weil es den Pflanzen unschädlich sey etc. Das Chloraluminium ist daher, gleichwie die Carbolsäure, vielmehr ein Antisepticum, als wie ein Desinficiens, wiewohl man es meistens ein „neues Desinficiens“ nennt.

In England soll das Chloraluminium auf die Weise fabricirt werden, dass man die Lösung von schwefelsaurer Thonerde mit Chlorcalcium bis zur völligen gegenseitigen Umsetzung versetzt, den sich erzeugenden Gyps sedimentiren lässt, die Flüssigkeit dann abklärt und zum Krystallisiren verdunstet.

Nach den früheren Versuchen von v. Bonsdorff bildet das Chloraluminium bekanntlich reguläre sechsseitige Säulen mit rhomboedrischen Endflächen, welche nach der Formel $AlCl^3 + 12HO$ zusammengesetzt sind und 44,7 Procent Krystallwasser enthalten. Gewöhnlich soll aber dasselbe bei dem Verdunsten nur als eine an der Luft rasch feucht werdende Salzmasse erhalten werden (die wahrscheinlich etwas weniger Wasser enthält), sich leicht in Wasser und auch schon in 2 Theilen Alkohol löst. Beim Erhitzen verliert das Chloraluminium das Krystallwasser, wechselt dabei aber auch Chlor gegen Sauerstoff aus der Luft, so dass man ein wasserfreies Aluminiumoxychlorid zurückbehält, welches beim Glühen an der Luft alles Chlor gegen Sauerstoff austauscht und daher reine Thonerde zurücklässt, worin es also manche Uebereinstimmung mit Eisenchlorid zeigt.

Thorey (Pharmaceutische Zeitschrift für Russland X, 322) hat gefunden, dass man durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurer Thonerde mit Chlorcalcium kein reines Chloraluminium erzeugen kann, weil, wenn man die Lösung der ersteren mit der des letzteren so lange versetze als sich noch Gyps abscheide, die schwefelsaure Thonerde in Folge der dann noch unzureichenden Menge von Chlorcalcium noch lange nicht umgesetzt sey, so dass man nach Entfernung des Gypses beim Verdunsten der Flüssigkeit ein Gemenge von schwefelsaurer Thonerde und Chloraluminium bekomme, und weil, wenn man die Menge von Chlorcalcium darauf vermehre, diese grössere Menge mit der noch unzersetzten schwefelsauren Thonerde ein lösliches Doppelsalz von dieser und von Chloraluminium erzeuge. Dagegen bekam er mit Chlorbarium eine so vollkommene und scharfe Umsetzung der schwefelsauren Thonerde, dass er dasselbe dazu nur empfehlen kann. Man versetze also die Lösung der letzteren mit der von Chlorbarium, gerade bis sich kein schwefelsaurer Baryt mehr abscheidet, filtrire diesen ab und verdunste. (Ist nun die schwefelsaure Thonerde $= \dddot{\overline{Al}}\dddot{S}^3 + 18HO$ — vgl. das folgende Salz — und das Chlorbarium $= BaCl + 2HO$, so würden allemal 100 Theile der ersteren 144,42 Theile von dem letzteren zur geraden Umsetzung erfordern. Der viele schwefelsaure Baryt würde dann als *Barytweiss* — Jahresb. für 1863 S. 106 — zu verwerthen seyn. Ref.) Die Bereitung des reinen Chloraluminiums kann nach Thorey auch durch Auflösen des aus Alaun durch kohlensaures Natron frisch gefällten und ausgewaschenen Thonerdehydrats in Salzsäure geschehen, wobei es aber sehr wichtig ist, dass man das Thonerdehydrat *kalt* ausfällt und *kalt* und *rasch* auswäscht, weil es sowohl durch Wärme als auch durch lange Berührung mit Wasser wasserärmer und zugleich in Säuren entsprechend schwerer löslich wird, so dass es z. B. nach einer Fällung bei $+60°$ schon doppelt so viel Salzsäure zur Lösung bedurfte, als zur Erzeugung von $AlCl^3$ theoretisch erforderlich seyn würde.

Das Verdunsten der reinen Lösung des Chloraluminiums muss ferner nach Thorey bei höchstens $+40°$ geschehen, bis sich bei dieser Temperatur grössere Krystallparthien darin ausgeschieden

haben, denn lässt man die Lauge schon beim ersten Erscheinen einer Krystallhaut erkalten, so erzeugen sich weiter keine Krystalle mehr, und geschieht das Verdunsten bei +50 bis 60°, so beginnt schon eine theilweise Auswechselung von Chlor gegen Sauerstoff der Luft, welche bis zu +100° so zunimmt, dass man dann schliesslich eine gummiartige und nur zum kleinen Theil in Wasser lösliche Masse (ein Oxychlorid) zurückbehält. War aber die Verdunstung bei +40° bis zu grösseren Krystallpartien richtig getroffen, so erstarrt die ganze Flüssigkeit an einem kalten Orte alsbald ganz zu einer aus rhomboedrischen und verworren durch einander liegenden Krystallen, zuweilen auch zu einer aus Warzen bestehenden Masse, die man gleichwie jene Krystalle dann bald in gut schliessende Gläser bringt, weil sie sehr hygroscopisch sind, sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, und an der Luft langsam im eignen Krystallwasser zu einem Liquidum zerfliessen, in welchem sich dann allmälig schöne, klare rhombische Tafeln ausbilden, wie dieselben wahrscheinlich auch v. Bonsdorff erhalten haben dürfte. Aehnlich verhält sich bekanntlich auch das Eisenchlorid.

In den Petersburger Hospitälern hat man nach Thorey eine Lösung von 1 Drachma dieses Salzes in 3 und in 6 Unzen Wasser bei foetiden, diphtheritischen und gangränösen Wunden angewandt und gefunden, dass es allerdings desinficirend, gleichzeitig aber auch zu ätzend auf das darunter liegende Gewebe wirkt; die Wunde erscheint allerdings sofort gereinigt, bekommt ein frischeres und lebhafteres Ansehen, aber das brandige Aeussere derselben tritt bald und noch auffälliger wieder hervor, so dass man diese Art der Anwendung wieder verlassen hat. — Schliesslich weist Thorey noch nach, dass der französische Arzt Gannal schon 1837 die antiseptischen Eigenschaften der Thonerdesalze erkannt und anfangs essigsaure Thonerde und darauf die lösliche Verbindung der schwefelsauren Thonerde mit Chloraluminium (dieselbe Verbindung, welche Gamgee nach seiner Bereitungsweise nur in Händen gehabt haben kann) angewendet hat.

Alumina sulphurica. Da die *schwefelsaure Thonerde* wegen ihrer Anwendung zu dem vorhergehenden und nachfolgenden Thonerdesalz eine neue Bedeutung erlangt hat, so ist es natürlich dazu von Interesse, die Zusammensetzung und Beschaffenheit derselben in dem Zustande zu kennen, worin sie die Fabriken liefern. Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 476) hat daher dieses Salz, wie es aus der Fabrik von Schering bezogen werden kann, untersucht und gefunden, dass es nach der Formel $\dddot{\bar{A}}l\dddot{S}^3 + 18\bar{H}O$ zusammengesetzt ist. Dasselbe bestand aus kleinen, lichten, farblosen und perlmutterglänzenden Lamellen, welche bei +120° alles Krystallwasser verloren, ohne ihr Ansehen zu verändern. Dieses Fabrikat hätte also dieselbe Zusammensetzung wie die mittlere von den 3 Proben, welche Fleck (Jahresb. für 1866 S. 201) in einer anderen Form zu technischen Zwecken dargestellt beschreibt, wenn man den geringen Gehalt an schwefelsaurem Natron abrechnet,

welchen Hager nicht berücksichtigt zu haben scheint, der jedoch wohl wechselnd, aber constant darin vorkommen dürfte, da zur Gewinnung des Präparats allerwärts der norwegische Kryolith angewandt zu werden scheint.

Alumina acetica. Die Verbindungen der Thonerde mit Essigsäure sind in Folge der Aussicht, welche eine *essigsaure Thonerde* auf dauernde Anwendung als Heilmittel und zur Aufnahme in die neue deutsche Reichs-Pharmacopoe gewonnen hat, von Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 473) einer gründlichen Prüfung unterworfen worden, und hat es sich dabei im Allgemeinen ergeben, dass sie sich chemisch sehr ähnlich verhalten wie die vom Eisenoxyd und Essigsäure und wie auch schon Frederking (Jahresb. für 1866 S. 204) gefunden hat. Hager glaubt nach seinen Versuchen selbst die Existenz einer Verbindung $= \ddot{\text{Al}}\bar{\text{A}}^3$ überhaupt sehr in Zweifel ziehen und annehmen zu müssen, dass auch die Verbindung $= \ddot{\text{Al}}\bar{\text{A}}^2$ zwei Modificationen habe, eine *lösliche* und eine *unlösliche*, wovon die erstere ebenfalls nicht in fester Form, sondern nur direct in Lösung darstellbar sey, und dass man daher dem Vorschlag von Frederking folgen müsse, für den Arzneigebrauch einen

Liquor Aluminae aceticae einzuführen, welcher die Verbindung $\ddot{\text{Al}}\bar{\text{A}}^2$ in einer bestimmten Menge von Wasser aufgelöst enthalte und daher allen Anforderungen entspreche.

Verdunstet man eine Lösung, welche für 1 Atom Thonerde mindestens 3 oder mehr Atome Essigsäure enthält, selbst unter einer Luftpumpe bei gewöhnlicher Temperatur, so verliert sie mit dem Wasser allmälig Essigsäure, bei einem gewissen Punkte enthält die Lösung nur noch $\ddot{\text{Al}}\bar{\text{A}}^2$, und setzt man das Verdunsten unter der Luftpumpe in der Kälte fort, so bekommt man schliesslich als trocknen Rückstand eine klare, amorphe, glasartige, völlig farblose und in säulenförmige Splitter sich theilende Masse, welche sich nur theilweise in Wasser löst und darin auch durch einen Zusatz von Essigsäure nicht völlig zur Lösung gebracht werden kann, und welche Hager nach seiner Analyse derselben als ein Gemenge von $(\ddot{\text{Al}}\bar{\text{A}}^2 + \text{HO})$ und $(\ddot{\text{Al}}\bar{\text{A}} + 4\text{HO})$ betrachtet.

Verdunstet man ferner eine solche Lösung siedend, so scheidet sich bei einem gewissen Punkte in Gestalt einer dicken Gallert dasselbe Gemenge von basischen Salzen ab, was bei weiterem Kochen noch basischer wird und wovon dann nur $^1/_{10}$ in Wasser und Essigsäure löslich geblieben ist.

Setzt man eine Lösung, welche genau $\ddot{\text{Al}}\bar{\text{A}}^3$ enthält, 3 Tage lang einer Temperatur von $+80^\circ$ aus, so setzen sich daraus Krusten von mikroscopischen säulenförmigen Krystallen ab, welche der Formel $\ddot{\text{Al}}\bar{\text{A}}^2 + 10\text{HO}$ entsprechen, sich aber in verdünnter Essigsäure doch nur wenig löslich zeigen, woraus folgt, dass das $\ddot{\text{Al}}\bar{\text{A}}^2$

durch Wärme in eine schwer lösliche Modification übergeht. Enthält endlich eine Lösung von $\dddot{Al}\bar{A}^2$ unter 8 Procent dieses Salzes, so kann sie auf $+50$ bis 60° ohne Veränderung erwärmt werden (welche letztere aber, wie schon angeführt, über $+60^{\circ}$ jedenfalls eintritt), während eine Lösung mit 10 Procent von $\dddot{Al}\bar{A}^2$ schon bei $+40^{\circ}$ *ohne Verlust an Essigsäure* eine weissliche stärkekleisterartige Gallert abscheidet, woraus die Verwandlung von $\dddot{Al}\bar{A}^2$ aus der löslichen in die unlösliche Modification entschieden hervorgeht.

Hager hat bekanntlich (Jahresb. für 1869 S. 258) schon einmal zu einem Liquor dieser Art eine Vorschrift gegeben, der aber $\dddot{Al}\bar{A}^3$ und daneben Salze von Kali, Natron und event. auch Ammoniak enthalten musste. Auf Grund der vorstehenden Erfahrungen hat er nun aber ein Verfahren ermittelt, nach welchem durch doppelte Zersetzung von basischem essigsauren Bleioxyd und der im Vorhergehenden bezeichneten schwefelsauren Thonerde direct eine *reine* Lösung von $\dddot{Al}\bar{A}^2$ in der löslichen Modification erhalten wird, und die Bereitung derselben zur Aufnahme in die genannte Pharmacopoe lateinisch verfasst:

R. Plumbi acetici crystall. P. 35
Lithargyri praeparati P. 10

Mixtis, in cucurbitam satis amplam immissis affunde

Aquae destillatae P. 33

Sepone calore aquae balnei, donec massa alba effecta fuerit, cui refrigeratae affunde

Aquae destill. frigid. P. 100

ut post agitationem mixtio sit satis perfecta. Quo facto admisce

Aluminae sulphuric. cryst. P. 31

antea solutas

Aquae destill. frigid. P. 130

Mixtura bene agitata per aliquot horas loco frigido seponatur, agitationem interdum repetendo, dein filtretur. In liquorem filtratum introducatur

Gas hydrosulfuratum

donec liquor agitatus odorem hepaticam redoleat. Tum de liquore statim filtrato pars decima dematur et seponatur, partibus novem reliquis autem inter agitationem tamdiu instilletur

Barytae aceticae solutae q. s.

donec paullum liquoris per filtrum duplum fusum et cum acido sulphurico diluto commixtum tantum modo parce turbetur. Admixta illa parte decima seposita atque

Carbonis animal. depur. pulv. P. 5

fortiter agita, sepone per diem unum loco frigido et filtra. Liquor filtratus sit ponderis specif. 1,025 vel 1,026.

Bei diesem spec. Gewicht enthält der Liquor 5 Procent $\dddot{Al}\bar{A}^2 + HO$, welchen Gehalt Hager für den geeignetsten erklärt, da eine Lösung mit 10 Procent bei mittlerer Temperatur wohl unveränderlich ist, darüber hinaus aber leicht gelatinirt. Der Liquor reagirt sauer, riecht schwach säuerlich, schmeckt aber milde und rein styptisch, kaum säuerlich Dass er durch Verdunsten nicht concentrirter gemacht werden kann, folgt aus den oben mitgetheil-

ten Erfahrungen, so dass, wenn man ihn stärker haben wollte, bei der Bereitung entsprechend weniger Wasser angewandt werden müsste.

Das durch die doppelte Zersetzung der schwefelsauren Thonerde mit dem basischen essigsauren Bleioxyd sich ausscheidende schwefelsaure Bleioxyd ist in der essigsauren Thonerde etwas, aber nur sehr wenig löslich, und muss daher durch Schwefelwasserstoff das Blei und darauf die dadurch freigewordene Schwefelsäure durch essigsauren Baryt aus dem Liquor abgeschieden werden; zur Ausfällung des Blei's ist nur sehr wenig Schwefelwasserstoff erforderlich und hat solches keine Schwierigkeiten, desto mehr aber die folgende exacte Ausfällung der Schwefelsäure, damit kein überschüssiger essigsaurer Baryt hineinkommt, und ist Hager daher der Meinung, dass man vielmehr eine Spur Schwefelsäure in dem Liquor nicht tadelnswerth finden möge. Schwierigkeiten macht bekanntlich auch die Abfiltration des frisch gefällten schwefelsauren Baryts, weil er so leicht etwas mit durchs Filtrum geht, welcher Uebelstand aber durch das starke Schütteln mit der kalkfreien Thierkohle, Sedimentiren und Filtriren durch ein doppeltes Filtrum beseitigt wird.

Die fünfprocentige essigsaure Thonerdelösung kann ohne Veränderung mit dem 5fachen Volum eines 90procentigen Alkohols vermischt und selbst einmal aufgekocht werden, setzt man ihr aber noch eine Lösung von Gallusgerbsäure in Alkohol zu, so erstarrt sie zu einer stark opalisirenden Gelee.

Die Prüfung dieses Liquors muss auf Baryt mit Schwefelsäure, auf Schwefelsäure mit Chlorbarium und auf Kalk mit Kalilauge im Ueberschuss gerichtet werden. Baryt darf er gar nicht ausweisen, eine Spur Schwefelsäure soll, wie schon angeführt nachgesehen werden, und diese Nachsicht soll man auch bei einer Spur von Kalk üben, weil die anzuwendende schwefelsaure Thonerde selten ganz frei von Kalk sey.

Thorey (Pharmac. Zeitschrift für Russland X, 328) hat dagegen gefunden, dass wenn man Essigsäure mit 2 Theilen Wasser verdünnt, nun mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Thonerdehydrat sättigt, einen Ueberschuss davon abfiltrirt und das Filtrat bei höchstens +30° verdunsten lässt, sich zuerst eine durchsichtige gelatinöse Masse erzeugt, welche sich dann schliesslich in fast farblose, an den Wandungen der Schale adhärirende, amorphe und glänzende Blätter verwandelt, welche ziemlich stark nach Essigsäure röchen, nicht hygroscopisch seyen, sich aber leicht in Wasser und Alkohol lösten. Dasselbe Salz soll auch durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurer Thonerde mit essigsaurem Baryt oder mit essigsaurem Bleioxyd und Verdunsten des Filtrats erhalten werden, aber mit viel mehr Umständen, wenn man das Salz rein haben wolle.

Thorey hat sein Präparat nicht analysirt, und es entsteht daher vor allem die Frage: wie ist es zusammengesetzt? Nach den Angaben von Hager sollte man vermuthen, dass es nur das

von Demselben erhaltene wasserhaltige Gemisch von $\ddot{\bar{Al}}\bar{A}^2$ und $\ddot{\bar{Al}}\bar{A}$ seyn könnte, aber dagegen spricht der starke Geruch nach Essigsäure und die leichte Löslichkeit in Wasser und Alkohol; sind jedoch die Angaben von sowohl Hager als auch von Thorey richtig, so scheint es vielmehr eine wasserhaltige $\ddot{\bar{Al}}\bar{A}^2$ in ihrer *löslichen* Modification zu seyn, welche durch Verdunsten einer Lösung, worin $\ddot{\bar{Al}}\bar{A}^3$ enthalten ist, bei höchstens nur $+30^\circ$ einfach und leicht zu erzielen seyn würde, und welche, wenn diese Vermuthung richtig wäre, das für Apotheken empfehlenswertheste Präparat seyn würde, indem sie sich anscheinend gut aufbewahren lässt, und woraus man dann jederzeit sehr leicht einen beliebig starken Liquor herstellen könnte.

Thorey hat auch die Verbindungen der Thonerde mit Salpetersäure, arsenige Säure und Citronensäure dargestellt und beschrieben, aber nicht analysirt. Als noch nicht officinelle Salze möge das über sie Mitgetheilte in der Abhandlung nachgelesen werden.

Ferrum. Eisen.

Ferrum hydrogenio reductum. In Betreff dieses Präparats behauptet Schering (Archiv der Pharmacie CXCVI, 254), dass es noch keinem Fabrikanten gelungen sey, dasselbe so völlig frei von Schwefel herzustellen, dass das beim vorsichtigen Auflösen in Salzsäure weggehende Gas einen mit Bleiessig durchfeuchteten Papierstreifen nicht bräunlich färbe, dass auch er noch nicht im Stande sey, dieses Präparat absolut frei von Schwefel herzustellen und zu liefern, und dass daher ein geringer Gehalt vorläufig noch geduldet werden müsse, wiewohl er die Ansicht hegt, dass dieses Präparat nur bei völliger Abwesenheit des Schwefels dem Arzneischatz dauernd zu verbleiben Aussicht habe.

In mehreren aus Frankreich bezogenen Proben von diesem Präparat fand Schering variirende Mengen von Schwefeleisen, Kohleneisen, Eisenoxyd und in einem Falle sogar auch Cyankalium, und er fordert daher ernstlich auf, das Präparat nicht eher aufzunehmen und zu dispensiren, als bis man sich völlig von der Abwesenheit des so giftigen Cyankaliums überzeugt habe. (Man wird dieses Cyankalium mit Wasser ausziehen und dann durch bekannte Reactionen nachweisen können, auch wird das Präparat beim Auflösen in Schwefelsäure neben Wasserstoff auch Blausäure entwickeln, die man von Wasser absorbiren lässt und dann nachweist.

Diesen Gehalt an Cyankalium glaubt Schering davon ableiten zu können, dass man das reducirte Eisen aus den bei der Bereitung des Cyankaliums verbleibenden und nicht völlig ausgewaschenen Rückständen dargestellt habe (wahrscheinlich nach dem von Morgan — Jahresb. für 1854 S. 103 — angegebenen Verfahren, Ref.).

Ferrum pulveratum. Seitdem man in den letzteren Jahren angefangen hat, für die Herstellung dieses Präparats ein *Eisen* zu fordern, welches von Schwefel, Kupfer und Blei frei ist, und diese Forderung auch auf das *Ferrum hydrogenio reductum* ausgedehnt wurde, konnten specielle Nachforschungen über die Möglichkeit, dieser Verfügung zu entsprechen, natürlich nicht ausbleiben. Die Resultate, zu welchen Rump dabei in Betreff des Schwefels gekommen ist, sind im Jahresbericht für 1869 S. 259 mitgetheilt worden, worauf dann die Ergebnisse und Ansichten von Hager und Mirus wegen des Gehalts an Blei und Kupfer im vorigen Jahresberichte S. 305 folgten. Hieran schliessen sich nun weitere Erfahrungen von Rump (Archiv der Pharmac. CXCV, 231) über den Gehalt an Kupfer. Den grössten Gehalt an Kupfer fand Derselbe in dem mit Coaks, wie gegenwärtig am häufigsten, ausgeschmolzenen Eisen, nämlich bis zu 2 pro Mille, dagegen nur Spuren davon in dem Eisen, welches in Schweden und am Harze mit Holzkohlen reducirt wird, und er folgert daraus, dass kein von jeher angewandtes Eisenpulver absolut frei von Kupfer gewesen wäre, und dass, wenn man früher vor einem Kupfergehalt in der Eisenfeile gewarnt habe, damit wohl nur das massenhafter aussen anhaftende Kupfer oder Messing verstanden seyn werde, welche bei Schlossern durch Zusammenlöthungen damit hinzukämen.

Das reinste Eisenpulver erkannte Rump in dem von Riedel in Berlin als kupferfrei angebotenen Präparat, wiewohl er auch darin leichte Spuren von Kupfer nachzuweisen vermochte, aus anderen Fabriken bezogene Proben wiesen dagegen mehr oder weniger über Spuren hinausgehende Mengen von Kupfer und daneben auch Blei aus, so dass dieselben in der Auswahl des Eisens dazu nicht so sorgfältig verfahren.

Eine Spur Kupfer nennt Rump eine Quantität davon, welche durch bekannte Reactionen wohl nachgewiesen werden kann, aber durch Analyse von 30 bis 50 Grammen des Eisens als quantitativ nicht bestimmbar angenommen wird. Die Reactionen auf Kupfer erklärt Rump für zu empfindlich, um einen Maasstab für die Menge desselben zu gewähren, und kann dieselbe nur durch Fällung als Schwefelkupfer, eventuell mögliche Sammlung und Wägung richtig beurtheilt werden, und zwar aus einer Lösung in Salzsäure, zu welcher man wenigstens 30 bis 50 Grammen Eisen angewandt hat.

Bei der Auflösung des Eisens ist noch zu beachten, dass das Kupfer, wenn die Salzsäure stark ist und rasch auflöst, nur *theilweise* mit in die Lösung übergeht und daraus dann durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden kann; der Niederschlag ist nur braunroth, zeigt er sich schwarz, so verräth diese Farbe gleichzeitig vorhandenes Blei. Bei Anwendung einer schwächeren Salzsäure und daher in Folge des langsameren Lösens bleibt dagegen alles Kupfer im Rückstande, so dass man diesen nun in Königswasser löst und die Lösung mit Ammoniak im Uebermaass versetzt, worauf das Filtrat nur bläulich erscheinen darf, wenn zulässige Spu-

ren von Kupfer angenommen werden sollen, welche sich der Beobachtung entziehen würden, wenn man die 30 bis 50 Grammen Eisen völlig in Königswasser lösen und die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss fällen wollte. Sicher operirt man daher in der letzteren Weise, dass man also das Eisen in nicht zu starker Salzsäure sich langsam auflösen lässt etc.

Den nach diesen Erörterungen als Spuren aufzufassenden Gehalt an Kupfer erklärt Rump für unvermeidlich, der zu einer medicinischen Anwendung keinen Tadel begründe.

Anders verhält sich der Gehalt an sowohl Schwefel als auch an Kupfer und Blei, wenn man das Eisen zu anderen Präparaten in Schwefelsäure oder Salzsäure auflöst, denn hierbei geht der Schwefel schon von selbst als Schwefelwasserstoff fort, während Blei und Kupfer leicht völlig abgeschieden erhalten werden können, wenn man die Lösungen mit überschüssigem Eisen angemessen lange digerirt.

In 4 Grammen eines von Riedel bezogenen Ferrum pulveratum konnte Heintz (Archiv der Pharmac. CXCVI, 128) kein Kupfer auffinden. Bei dieser Gelegenheit bemerkt Derselbe, dass der

Liquor Ferri sesquichlorati kupferhaltig ausfalle, wenn das angewandte Eisen mit Kupfer verunreinigt sey, dass man aber dieses Kupfer loswerden könne, wenn man am Ende der Gasentwickelung ein wenig Schwefeleisen zufüge. Hinter diese letzten Worte hatte die Redaction der genannten Zeitschrift den Satz „wodurch aber wieder etwas $FeCl^3$ zu $FeCl$ reducirt wird“ in einer Art setzen lassen, wie wenn derselbe von Heintz verfasst sey, wogegen nun aber Heintz (Archiv der Pharmac. CXCVII, 222) remonstrirt mit der Bemerkung, dass der Satz gar nicht in seinem Manuscript gestanden habe, und dass der Zusatz von etwas Schwefeleisen selbstverständlich am Ende der Lösung des Eisens in Salzsäure zu machen sey, um nachher in der dann kupferfreien Lösung das $FeCl$ in $FeCl^3$ zu verwandeln.

Ludwig räumt in einer zugefügten Notiz ein, dass er den Nachsatz angeschlossen habe in der Meinung, dass der Zusatz von Schwefeleisen am Ende der Chlorgas-Einleitung geschehen solle. —

Dass beim Lösen des kupferhaltigen Eisenpulvers in Salzsäure selbst dann, wenn man das Eisenpulver im Ueberschuss anwendet, mehr oder weniger das Kupfer mit aufgelöst wird, davon hat sich Heintz durch einen neuen Versuch überzeugt, bei dem er in das reine Eisenpulver ein Stück Kupfer legte, nun Salzsäure darauf wirken liess und schliesslich das überschüssige Eisenpulver abfiltrirte; das Kupferstück darin sah nun noch unverändert aus, aber in dem Filtrat war Kupfer bestimmt nachzuweisen.

Im vorigen Jahresberichte S. 247 habe ich eine aus Hager's Pharmaceutischen Centralhalle entnommene kurze Mittheilung gemacht, wie man nach Gunning ein der Gesundheit schädliches Trinkwasser durch *Eisenchloridliquor* von den schädlichen und namentlich darin suspendirten Substanzen einfach befreien kann. Die

Abhandlung darüber von Gunning ist in den mir nicht zu Gebote stehenden „Aanteckningen van het verhandelde in de Sectievergaderingen van het Provinciaal Uetrechtsch Genootschap 1869 p. 14“ erschienen und enthält, wie sich aus Folgendem ergeben wird, mehr als die einfache praktische Anweisung zu der Reinigung des Wassers durch Eisenchlorid. Gunning hat nämlich der Reinigung auch eine wissenschaftliche Erklärung hinzugefügt, welche in der Annahme besteht, dass die natürlichen Wasser zwar genug Bicarbonate von Kalkerde und Talkerde enthielten, um damit die Abscheidung von Eisenoxyd aus dem Eisenchlorid schon allein erklären zu können, welches die nachtheiligen Substanzen mit niederreisse, dass aber auch unabhängig davon das Eisenchlorid in verdünnter Lösung durch Licht, Wärme und suspendirte colloidale Substanzen mit Wasser in Salzsäure und in sich abscheidendes Eisenoxydhydrat zersetzt werden könne (hierbei erinnert Ref. an die von Debray — Jahresb. für 1869 S. 261 — gemachten Beobachtungen).

Die hier von Gunning den suspendirten colloidalen Substanzen beigelegte Wirkung auf das Eisenchlorid stellte dann Krecke (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 p. 185) in Abrede, indem er behauptete, dass nur das Eisenchlorid auf Kosten des Wassers in der von St. Gilles und Graham (Jahresb. für 1869 S. 229) nachgewiesenen Art in Salzsäure und colloidales Eisenoxyd (*Ferrum oxydatum dialysatum*, worüber Ref. alle in den vorhergehenden Jahresberichten mitgetheilten Verhandlungen hier als bekannt voraussetzen muss) verwandelt und dieses darauf durch die Salze der natürlichen Wasser abgeschieden werde, wobei es die vorhandenen suspendirten Substanzen nur mechanisch mit niederreisse, und er stützte diese Erklärung auf die Resultate eines Versuchs, bei welchem er reines Wasser mit darin unlöslichen Substanzen trübe machte und dann mit etwas Eisenchlorid versetzte, ohne eine Klärung damit zu bewirken, die aber sofort stattfand, als er noch einige Tropfen einer Lösung von Kochsalz zufügte. Diesen Beweis, dass die Salze des natürlichen Wassers die alleinige Ursache der Ausfällung von Eisenoxyd seyn sollen, suchte Gunning dann gleich (S. 186) als einen unbegründeten und nur scheinbaren darzustellen. Er räumt ein, dass aus einer so concentrirten Lösung, wie sie St. Gilles und Graham von dem colloidalen Eisenoxyd bereitet hätten, durch neutrale Alkalisalze allerdings sofort gewöhnliches Eisenoxyd niedergeschlagen werde, dass aber dieses nicht stattfinde, wenn man 1 Theil Eisenchlorid in 30000 Theilen Wasser löse, die ganz farblose Flüssigkeit nun dem Einfluss des Lichts oder der Wärme aussetze, bis sie durch eine angenommene gelbbraune Färbung die Erzeugung von colloidalen Eisenoxyd bekunde, und nun mit Chlornatrium versetze, indem hier nur erst dann, wenn man die Flüssigkeit mit festem Kochsalz völlig sättige, die Abscheidung von Eisenoxyd erfolge, und ist Gunning daher der Ansicht, dass man hier nur das Verhalten des colloidalen Eisenoxyds in so verdünnter Lösung, wie es bei

der Reinigung der natürlichen Wasser vorliege, berücksichtigen müsse und in Folge dessen den suspendirten fremden Substanzen eine Mitbetheiligung nicht absprechen könne. Gegen eine so verdünnte Lösung fand Gunning die Chlorete von Kalium, Ammonium, Baryum, Calcium und Magnesium eben so unwirksam wie Chlornatrium. Gunning fand ferner, dass das Chlornatrium auch auf die Schnelligkeit der Verwandlung des frisch in 30000 Theilen Wasser aufgelösten Eisenchlorids keinen Einfluss hat, selbst wenn es 20 Mal so viel beträgt wie das Eisenchlorid, und dass es in concentrirteren Lösungen die Verwandlung eher verzögert als befördert, so wie auch, dass schwefelsaure und salpetersaure Salze ganz anders wirken wie die genannten Chlorete. Setzt man z. B. 50 bis 500 Milligrammen schwefelsaures Natron oder Gyps zu einem Maas der *frisch* hergestellten Lösung von 1 Theil Eisenchlorid in 30000 Theilen Wasser, so scheidet sich allmälig ein fein zertheilter gelbweisser Niederschlag ab, der aber basisch schwefelsaures Eisenoxyd ist, und hatte man nur 30 bis 40 Milligrammen von den schwefelsauren Salzen zugefügt, so tritt erst nach einigen Tagen eine geringe sich nicht absetzende Trübung auf, während dieselbe durch einen grösseren Zusatz schon nach einigen Stunden erheblich erscheint, und nach einem reichlichen Zusatz erfolgt erst in einigen Tagen ein gelbweisser und feinflockiger Niederschlag, worauf die Flüssigkeit kein Eisen mehr enthält. Hat aber die verdünnte Eisenchloridlösung schon eine längere Zeit gestanden und versetzt man sie mit den schwefelsauren Salzen, so erscheint neben der gelbweissen Trübung auch ein flockiger Niederschlag von Eisenoxydhydrat, welches bei einiger Menge die Trübung einschliesst und damit niederfällt, wodurch es einen geringen Gehalt an Schwefelsäure bekommt, und nach längerer Aufbewahrung kann der Niederschlag nur blosses Eisenoxydhydrat seyn. So verhält sich auch der officinelle *Liquor stipticus* beim Verdünnen mit Wasser, welches Glaubersalz oder Gyps enthält, sowohl nach kürzerer als auch nach längerer Aufbewahrung.

Hieraus folgert nun Gunning, dass es nicht die Salze seyen, welche die rasche Klärung des mit Eisenchlorid versetzten unreinen Wassers bewirken.

Nachher hat Gunning noch weitere Versuche darüber angestellt und deren Resultate in einer zweiten Abhandlung (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 p. 225) kurz dahin formulirt, dass das Eisen in einer Lösung von Eisenchlorid, wenn es darin völlig in colloidales Eisenoxyd übergegangen sey, durch keins der gewöhnlichen Reagentien darauf mehr angezeigt werde, und daran schliesst er eine Mittheilung der Resultate, welche Krecke bei einer experimentellen Nachprüfung seiner Versuche erhalten und in dem „Maandblad van het Genootschap van Natuur-Genees- en Heelkunde $18^{70}/_{71}$ Nr. 10“ veröffentlicht hat, und welche mit denen von Gunning nicht übereinstimmen.

Krecke versetzte 1 Liter destillirtes Wasser mit $^1/_{10}$ Cub. Cent. einer Lösung, welche 0,32 Grammen Eisenchlorid auf 1 Cub.

Cent. enthielt. Die farblose Flüssigkeit gab alle gewöhnlichen Reactionen auf Eisen, nach 15 Minuten langem Stehen bei gewöhnlicher Lufttemperatur war sie schon braunroth geworden, gab aber noch dieselben Reactionen wie vorher, aber nach 24stündigem Stehen reagirten Kaliumeisencyanür und Schwefelcyankalium nicht mehr, während Kaliumeisencyanid, Schwefelalkalien, Schwefelwasserstoff und Gerbsäure noch dieselben Reactionen wie zuvor, nur etwas langsamer auftretend hervorbrachten, aber darum betrachtet Krecke das Eisenchlorid darin doch als völlig verwandelt oder, wie er es nennt, *dissociirt*, worin er also sehr von Gunning abweicht.

Als er dann mit einer so verdünnten Lösung die im Vorhergehenden mitgetheilten Versuche von Gunning wiederholte, bekam er anfangs dieselben Resultate wie dieser, glaubte sie dann aber einem Gehalt an Kohlensäure in dem angewandten Wasser und einem Gehalt an freier Salzsäure in dem benutzten Eisenchlorid zuschreiben zu müssen, und als er sie darauf mit einem eigends dazu bereiteten kohlensäurefreiem Wasser und einem eigends dazu hergestellten salzsäurefreiem Eisenchlorid nochmals anstellte, bekam er Resultate, aus denen er folgern zu müssen glaubte 1) dass zur Fällung von Eisenoxydhydrat aus einer sehr verdünnten sowohl klaren wie trüben Lösung von Eisenchlorid die Mitwirkung der Chlorete von Alkalien oder alkalischen Erden durchaus erforderlich sey, und 2) dass suspendirte Theilchen in der Flüssigkeit die Fällung zwar befördern, aber nicht unumgänglich dazu nöthig seyen, worin er also ebenfalls von Gunning abweicht.

Hierauf hat Krecke die *Dissociations-Erscheinungen* wässriger Lösungen von Eisenchlorid ausführlicher studirt, um damit die unbefriedigenden Angaben von St. Gilles, Debray und Gunning völlig aufzuklären und abzuschliessen, und die erhaltenen Resultate nun in dem „Journal für pract. Chemie N. F. III, 286—306" mitgetheilt, woraus ich jedoch hier nur die Resultate hervorheben kann, welche pharmaceutisches Interesse haben. Für die Versuche bereitete er ungefähr in der von Bouilhon (Jahresb. für 1869 S. 261) angegebenen Weise ein reines salzsäurefreies Eisenchlorid und davon wiederum eine Lösung in Wasser, welche genau 32 Proc. Eisenchlorid enthielt, um dieselbe nach Bedürfniss für die Versuche weiter zu verdünnen, welche ich hier nun von 1 bis 9 kurz gefasst folgen lasse:

1, Wird diese Lösung mit 32 Proc. $FeGl^3$ erhitzt, so zersetzt sie sich theilweise bei +140° unter Abscheidung eines chlorfreien Eisenoxydhydrats, welches sich in concentrirter Salpetersäure schwer auflöst.

2. Eine Lösung, welche 32 (16?) Proc. $FeGl^3$ enthält, zersetzt sich bei +120° und eine Lösung welche 8 Proc. $FeGl^3$, enthält, schon bei +110°; beide scheiden ein blassgelbes Oxychlorid ab, welches je nach der Dauer des Erhitzens ungleich zusammengesetzt ist und schliesslich schwarz wird.

3. Eine Lösung, welche 4 Proc. $FeCl^3$ enthält, färbt sich beim Erhitzen allmälig dunkler, bis sie bei +90° ein blassgelbes Oxychlorid abzusetzen beginnt, wobei ein wenig Salzsäure frei wird (sollte dieses in den beiden vorhergehenden Fällen in Folge der Wechselwirkung zwischen $3FeCl^3$ und 3HO zu 3HCl und $FeO^3 + 2FeCl^3$ nicht noch reichlicher stattgefunden haben? Ref.).

4. Eine Lösung mit 2 Proc. $FeCl^3$ färbt sich ebenfalls dunkler, setzt bei +87° Oxychlorid ab und nach Hinzufügung einiger Krystalle von Kochsalz nur Eisenoxydhydrat ab, woraus Krecke folgert, dass sich vor der Abscheidung von Oxychlorid erst colloidales Eisenoxyd erzeuge.

5. Eine Lösung mit 1 Proc. $FeCl^3$ behält beim Erhitzen anfangs ihre gelbe Farbe, bis sie bei +83° viel dunkler wird, und selbst beim Siedepunkte noch keinen Niederschlag gibt, aber beim Erkalten dunkel gefärbt wird, während sie mit einem Zusatz von Kochsalz bis zum Sieden erhitzt Eisenoxydhydrat abscheidet. Eine 1 Proc. $FeCl^3$ enthaltende Lösung setzt beim Erhitzen in einer geschlossenen Glasröhre bis zu + 130° ein schön violettes und fein zertheiltes Gemenge von gewöhnlichem Eisenoxydhydrat und wasserärmerem Eisenoxydhydrat ab, woraus verdünnte Salpetersäure das erstere leicht löst und das letztere orange gefärbt zurücklässt, was sich dann erst langsam in concentrirter Salpetersäure löst.

6. Eine Lösung mit $^1/_2$ Proc. $FeCl^3$ färbt sich bei +75° viel dunkler und fängt nach einem Zusatz von Kochsalz bei +78° an Eisenoxydhydrat abzuscheiden, ohne ihre dunkle Farbe zu verlieren. Bei + 130° scheidet eine so verdünnte Lösung in einer verschlossenen Röhre das eben erwähnte orangefarbige Eisenoxydhydrat ab.

7. Aehnlich zeigt sich eine Lösung mit $^1/_4$ Proc. $FeCl^3$, sie wird bei +64° dunkelroth, bleibt auch beim Erkalten so gefärbt und setzt auch bis zu +100° nichts ab, während sie mit einem Zusatz von Kochsalz bei +67° Eisenoxydhydrat abscheidet. Bei +130° schlägt sich daraus ebenfalls das orangefarbige Eisenoxydhydrat nieder.

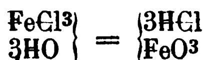
8. Setzt man eine Lösung mit $^1/_8$ Proc. $FeCl^3$ einer Temperatur von +20° aus, so färbt sie sich dunkelroth, später erscheint sie im durchfallenden Lichte hell, bei auffallendem Lichte trübe. Eine frische Lösung mit $^1/_8$ Proc. $FeCl^3$ ist kaum etwas blassgelb, wird bei +54° dunkler und bei steigender Wärme noch weiter, aber mit Kochsalz versetzt scheidet sie bei +57° Eisenoxydhydrat ab.

9. Noch rascher zersetzt sich eine Lösung mit $^1/_{16}$ Procent $FeCl^3$, sie fängt schon bei 36° an sich zu färben und scheidet, wenn sie mit Kochsalz versetzt ist, bei +40° Eisenoxydhydrat ab.

Anderweitige Versuche über den Einfluss des Lichts bei der Veränderung der Lösungen mit $^1/_8$ und $^1/_{16}$ Proc. $FeCl^3$ lehrten, dass bei Temperaturen unter +12° die Wärme allein nicht im Stande ist, Lösungen mit $^1/_{16}$ $FeCl^3$ zu zersetzen, wohl aber wenn sie vom Lichte unterstützt wird, während bei höheren Temperatu-

ren die Wärme allein genügt, die Lösung zu zersetzen, und dass Lösungen mit $^1/_8$ Procent $FeCl^3$ bei niedriger Temperatur durch Licht nicht zersetzt werden, sondern dazu eine höhere Temperatur bedürfen.

Die Dissociations-Erscheinungen, welche Lösungen des $FeCl^3$ von ungleicher Stärke bei den vorstehenden 9 Versuchen darbieten, erklärt Krecke nun auf folgende Weise: zuerst erfolgt nach



$$\left.\begin{matrix} FeCl^3 \\ 3HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 3HCl \\ FeO^3 \end{matrix}\right.$$

eine Umsetzung in Salzsäure und *colloidales Eisenoxyd* je nach der Concentration etc. mehr oder weniger vollkommen. Diese Umsetzung kommt bei allen Lösungen vor und ist gekennzeichnet durch die dunklere Färbung derselben und durch die Abscheidung von Eisenoxydhydrat unter dem Einflusse von Kochsalz und anderen neutralen Salzen der Alkalien.

Darauf erfolgt in den Lösungen, welche 32 bis 4 Proc. $FeCl^3$ enthielten, beim Abkühlen eine Wiedervereinigung der Salzsäure mit dem colloidalen Eisenoxyd zu Wasser und gewöhnlichem Eisenchlorid, wodurch die Flüssigkeit ihre ursprüngliche Farbe wieder bekommt, wenn das Erhitzen nicht zu stark und zu lange fortgesetzt worden war. Langsamer erfolgt diese Regeneration von gewöhnlichem $FeCl^3$, wenn die Lösungen nur 4 bis 1 Proc. Eisenchlorid enthielten, und bei Lösungen mit weniger als 1 Procent $FeCl^3$ erfolgt sie gar nicht, so dass Salzsäure und colloidales Eisenoxyd auch beim Abkühlen getrennt bleiben, wiewohl dann viele zugefügte Salzsäure mit dem letzteren gewöhnliches $FeCl^3$ erzeugt.

Die Temperatur, bei welcher die Umsetzung erfolgt, wird durch die Concentration der Lösungen in der Art bedingt, dass sie über der Siedewärme liegt, wenn dieselben 8 bis 32 Procent $FeCl^3$ enthalten, während sie nur gewöhnliche Lufttemperatur bedürfen, wenn der Gehalt nur $^1/_8$ bis $^1/_{16}$ Proc. beträgt.

Krecke hat ferner die Menge von Eisenchlorid bestimmt, welche davon bei verschiedenen Temperaturen und deren Dauer in Salzsäure und colloidales Eisenoxyd gespalten wird und zwar bei Lösungen, welche 1 und $^1/_2$ Proc. $FeCl^3$ enthalten, was zu erfahren nur von Interesse seyn konnte, da bei Lösungen mit mehr $FeCl^3$ die Verwandlung erst über $+100°$ erfolgt. Die Bestimmung geschah einfach durch Ausfällen des colloidalen Eisenoxyds mit Kochsalz.

Bei einer *einprocentigen* Lösung waren von dem Eisenchlorid zersetzt 2,7% bei $+75°$, 12,3% bei $+80°$, 25,4% bei $+85°$, 39,8% bei $+90°$, 46,3% bei $+95°$ und 49,9% bei $+100°$, bei dieser letzten Temperatur folglich erst die Hälfte.

Beim Erhitzen derselben Lösung bis zu $+75°$ und genauer Unterhaltung dieses Grades waren von dem $FeCl^3$ zersetzt nach 1 Stunde 36,5, nach 2 Stunden 41,9, nach 3 Stunden 42,1, nach 4 Stunden 43,8, nach 6 Stunden 44,1, nach 8 Stunden 45,3, nach 10 Stunden 45,8 und nach 12 Stunden 45,3 Procent, in Folge des-

sen die Zersetzung anfangs rasch zunahm und nach 10 Stunden constant blieb.

Beim Erhitzen der Lösung auf +100° und genauen Unterhalten auf dieser Temperatur waren dagegen von dem $FeCl^3$ zersetzt nach 1 Stunde 62,2, nach 2 Stunden 65,1, nach 3 Stunden 67,2, nach 4 Stunden 68,8, nach 6 Stunden 70,1, nach 8 Stunden 70,6, nach 10 Stunden 71,1 und nach 12 Stunden 70,4 Procent.

Bei einer *halbprocentigen* Lösung waren von dem Eisenchlorid zersetzt 24,9% bei +65°, 33,6% bei +70°, 41,5% bei +75°, 49,0% bei 80°, 54,2% bei +85°, 59,9% bei +95° und 69,8% bei +100°.

Wird dieselbe Lösung auf +80° erhitzt und dabei erhalten, so waren von dem $FeCl^3$ zersetzt nach 1/4 Stunde 40,4, nach 1/2 Stunde 44,5, nach 1 Stunde 49,1, nach 2 Stunden 52,2, nach 3 Stunden 54,4, nach 4 Stunden 55,2, nach 6 Stunden 58,0, nach 8 Stunden 59,0, nach 10 Stunden 60,2, nach 12 Stunden 60,8, nach 24 Stunden 60,5 und nach 48 Stunden 61,0 Procent.

Wird ferner dieselbe Lösung auf +90° (in der Abhandlung steht wahrscheinlich fehlerhaft wieder +80°) erhitzt und constant erhalten, so zeigten sich von dem $FeCl^3$ zersetzt nach 1/4 Stunde 50,4, nach 1/2 Stunde 53,7, nach 1 Stunde 56,0, nach 2 Stunden 59,1, nach 3 Stunden 63,2, nach 4 Stunden 66,6, nach 6 Stunden 69,0, nach 8 Stunden 71,4, nach 10 Stunden 72,8 und nach 12 Stunden 73,6 Procent.

Wird endlich dieselbe Lösung bis zum Sieden erhitzt und darin erhalten, so fanden sich von dem $FeCl^3$ zersetzt nach 1/4 Stunde 59,6, nach 1/2 Stunde 64,4, nach 1 Stunde 68,1, nach 2 Stunden 71,7, nach 3 Stunden 72,5, nach 4 Stunden 76,5, nach 6 Stunden 80,5, nach 8 Stunden 82,2, nach 10 Stunden 83,3 und nach 12 Stunden 84,5 Procent.

Im Allgemeinen nehmen also die Zersetzungen mit der Temperatur zu, ohne damit proportional zu seyn, und bei constanter Temperatur steigt die Zersetzung anfangs rasch, dann langsam, bis sie ein Maximum erreicht hat.

Auf Grund dieser Resultate bespricht Krecke noch einmal die von Gunning empfohlene Methode, das purgirend wirkende Wasser der Maas bei Rotterdam durch Eisenchlorid trinkbar und unschädlich zu machen. Er weist nach, dass die Verwendung des Eisenchlorids zu diesem Zweck eigentlich Hofmann & Frankland (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. I, 328) angehört, welche 1859 das Eisenchlorid zur Desinficirung der grossen Mengen Wassers, welche damals durch die grossen Kloaken von London in die Themse geführt wurden, anzuwenden vorschlugen, wozu es dann auch mit Erfolg angewandt wurde.

Gunning's Verfahren besteht nun darin, dass man allemal 1000 Liter des Wassers mit 32 Grammen festem Eisenchlorid (etwa 1:31250) in Wasser aufgelöst vermischt und ruhig stellt. Nach 1 bis 2 Stunden hat sich dann ein Absatz von Eisenoxydhydrat ge-

bildet, welcher alle in dem Wasser suspendirten Theilchen einschliesst, und in dem davon abgeklärten Wasser ist nun weder Eisen noch freie Salzsäure nachzuweisen, die letztere nicht, weil sie in so weit, als sie bei der Zersetzung des Eisenchlorids frei werden konnte, schon durch die Bicarbonate von Kalk und Talkerde in dem Wasser neutralisirt wurden, der Sicherheit wegen soll man aber für jedes Liter Wasser noch 0,085 Grammen kohlensaures Natron zufügen.

Krecke ist der Meinung, dass dieses Verfahren überall mit gutem Erfolge angewandt werden könne, wo ein Trinkwasser durch darin suspendirte organische und unorganische Substanzen trübe sey, und er erklärt die Wirkung des Eisenchlorids, wie schon im Vorhergehenden nach ihm referirt worden ist, dadurch, dass sich das Eisenchlorid in der so ausserordentlichen Verdünnung in Salzsäure und colloidales Eisenoxyd dissociire, dass die frei werdende Salzsäure durch die Bicarbonate von Kalk und Talkerde gesättigt und das colloidale Eisenoxyd durch die in den natürlichen Massen nie fehlenden neutralen Alkalisalze, vielleicht auch durch die genannten Bicarbonate gleichzeitig mit in das gewöhnliche Eisenoxyd verwandelt und als solches abgeschieden werde, wobei es die in dem Wasser suspendirten Substanzen einschliesse und diese auch ein rascheres Absetzen mechanisch bewirkten.

Gegen diese Erklärung tritt nun Gunning (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 p. 280) noch einmal auf, und zwar gestützt auf neue Versuche, deren Resultate ihm seine frühere Erklärung wiederum als richtig erscheinen lassen, dass nämlich das Eisenchlorid in der höchst verdünnten Flüssigkeit sich rasch zu Salzsäure, welche durch die Bicarbonate der Erden gesättigt werde, und zu colloidalen Eisenoxyd dissociire, welches dann in gewöhnliches Eisenoxyd übergehe und niederfalle, wesentlich bedingt durch den Einfluss der in dem natürlichen Wasser suspendirten Theilchen, aber nicht durch die in dem Wasser vorhandenen Salze von Alkalien, weil diese in so verdünnten Flüssigkeiten wie hier jenen Einfluss nicht hätten, indem z. B. Chlornatrium, welches bei concentrirten Lösungen sehr wirksam sey, hier bis zur Sättigung in dem Wasser gelöst werden müsse, wenn darauf langsam eine Abscheidung von Eisenoxyd erfolgen solle.

Der Streit dreht sich also nur noch um die Frage, ob die Verwandlung und Ausfällung des colloidalen Eisenoxyds durch neutrale Alkalisalze oder durch die suspendirten Substanzen bewirkt werde, oder ob die letzteren sich nur förderlich dabei betheiligen (vgl. den Artikel „Cuprum sulphuricum“ in diesem Bericht).

Ueber die Reinigung des Trinkwassers sind auch die Artikel „Aqua communis“ und „Ferrum subsulphuricum oxydatum“ in diesem Bericht nachzulesen.

Ferrum dialysatum. Ueber das *dialysirte Eisenoxyd* = $\text{Fe}\text{Cl}^3 + 12\ddot{\text{F}}\text{e}\dot{\text{H}}^3$ gibt Athenstedt (Hager's Pharmac. Centralhalle XII,

476) an, dass eine Lösung desselben, wenn man sie mit einer verdünnten Lösung von festen organischen Säuren oder von Alkalien oder von Salzen versetze, in kurzer Zeit zu einer klaren Gallert erstarre, die sich in reinem Wasser vollständig auflöse, dass aber diese Gallert trübe und in Wasser unlöslich sey, wenn jene Lösung der Säuren etc. zu concentrirt war.

Ferrum oxydatum saccharatum siccum. Bei einer unternommenen Darstellung dieses Präparats nach dem Verfahren von Köhler & Hornemann (Jahresb. für 1868 S. 246) fand Schlegel (Upsala Läkareförenings Förhandlingar VI, 493) die Angaben darüber völlig richtig, stiess aber bei dem Auswaschen des durch das Kochen ausgeschiedenen voluminösen colloidalen Eisenoxyds, nach Köhler $=\ddot{F}e\dot{H}^{6}$, in so fern auf Schwierigkeiten, dass sich dasselbe theilweise in dem Waschwasser wieder auflöste und dieses daher so langsam durchging, dass mehrere Tage erforderlich waren, um das Chlornatrium völlig daraus zu entfernen, wobei aber auch ein gewisser Theil des Eisenoxyds durch den langen Verkehr mit der Luft in den gewöhnlichen Zustand überging, der sich dann nicht mehr in Zuckersyrup mit auflöste, in Folge dessen ohne Analyse kein Zuckerpräparat von bestimmtem Eisengehalt damit hergestellt werden konnte. Schlegel fand jedoch, dass diesem Uebelstande leicht dadurch abgeholfen werden kann, wenn man das durch Kochen abgeschiedene colloidale Eisenoxyd sich absetzen lässt, die klare Lauge abdecanthirt, dieselbe durch gleichviel reines Wasser ersetzt, damit erhitzt, bis sich das etwa auflösende Eisenoxyd wieder abgeschieden hat, nun von Neuem absetzen lässt, decanthirt und so fortfährt bis alles Chlornatrium daraus entfernt worden ist. Man erhält es dann rasch rein und völlig in Zuckersyrup löslich.

Das so erhaltene colloidale Eisenoxyd versetzte Schlegel nun aber mit nur so vielem Zucker, dass es damit zur Trockne verdunstet zwar ein völlig in Wasser lösliches Präparat gab, welches aber nach der damit ausgeführten Analyse einen Gehalt von 16 Proc. Eisenoxyd auswies, in welcher Beziehung Schlegel behauptet, dass Ref. diesen Gehalt in dem citirten Jahresberichte angegeben hätte; in diesem sind davon jedoch nur 10 Procent aufgeführt, wie Köhler & Hornemann fordern. In der Zahl 16 besteht daher wohl nur ein Druckfehler.

Auch Schlegel ist der Ansicht, dass dieses allen auf andere Weise bereiteten Eisenzucker-Präparaten vorgezogen zu werden verdiene, weil es beliebig lange unverändert aufbewahrt werden könne, wenn man es nur von dem Einfluss der Luft abschlösse, weil man jederzeit leicht einen ebenfalls haltbaren, 2 Procent Eisenoxyd enthaltenden Syrupus Ferri saccharati daraus darstellen könne, und weil es zugleich auch ein vortreffliches Rettungsmittel bei Arsenikvergiftungen darbiete.

Schlegel fand das trockne Präparat nicht bloss in Wasser leicht löslich, sondern auch löslich in alkalischen und schwach sauren Flüssigkeiten. Seine Lösungen werden aber gefällt durch

concentrirte Salzlösungen, durch concentrirtere Säuren und durch Alkohol, so wie sich auch das Eisenoxyd abscheidet, wenn man alkalische oder neutrale oder schwach saure Lösungen von dem Präparat kocht.

Die im Vorhergehenden nach Hager angegebene Bestimmungsmethode des Gehalts an Eisenoxyd in den Eisenzucker-Präparaten wollte Schlegel selbst bei mehreren Wiederholungen nicht gelingen, weil sich das Eisenoxyd niemals völlig ausschied. Dagegen gelangte derselbe zu einem guten Resultat, als er das Zuckerpräparat verbrannte, den Rückstand mit saurem Wasser auszog, die filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Natron kochte, das dadurch sich abscheidende Eisenoxyd auswusch, trocknete, glühte und wog.

Almén knüpft an diese Mittheilung die Meinung, dass das Köhler'sche Eisenpräparat wohl auf seine Wirkungen geprüft zu werden verdiene, indem es der Aufnahme in die schwedische Pharmacopoe würdig erscheine, wiewohl dieselbe eher Ueberfluss als Mangel an Eisenpräparaten habe.

Syrupus Ferri oxydati saccharati. Die *Eisenoxydsaccharatsyrupe* von Oltmanns, Fürth und Kraél, welche vorzugsweise und massenhaft im Handel vorkommen und consumirt werden, sind von Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 57) einmal auf ihre Beschaffenheit und ihren Eisengehalt geprüft worden.

Die Prüfung auf den Eisengehalt führte er auf die Weise aus, dass er 10 Grammen von dem Syrup mit 150 Grammen Wasser verdünnte, 10 Tropfen Salpetersäure dazusetzte, damit einmal aufkochte, dann nach einem Zusatz von 15 bis 20 CC. Liquor Ammonii acetici noch einmal aufkochte und mit so viel einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak versetzte, dass alles Eisenoxyd vollkommen dadurch gefällt werden konnte, jetzt noch 10 bis 15 Minuten lang kochte, nun das gefällte Eisenoxyd abfiltrirte, auswusch, das Filter mit demselben trocknete, glühte und dabei so oft etwas Salpetersäure zufügte, bis reines Eisenoxyd vorlag und dieses wog. In der von dem Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit kann man dann noch Kali oder Natron oder, wenn dialysirtes Eisenoxyd angewandt worden war, Salzsäure und als Folge schlechter Bereitung auch Schwefelsäure nach bekannten Regeln suchen.

Den Syrup von Oltmanns fand Hager sehr schön und genau von dem Eisengehalt, welchen derselbe auf den Etiquetten bemerkt, so dass man sich auf denselben verlassen kann. Eben so fand Hager auch die anderen von Oltmanns verbreiteteten Eisenzuckerpräparate verlässlich und von dem angegebenen Gehalt an Eisenoxyd.

Von Fürth's „medicinisch flüssigem Eisenzucker" bekam Hager zwei Arten, wovon die eine mit Rum und die andere mit Vanille aromatisirt war. Sie rochen und schmeckten danach, waren braun und klar, und zeigten einen Eisenoxydgehalt von 1,45 bis 1,5 Proc., welchen Gehalt Hager befriedigend findet.

Von dem Kraël'schen sogenannten „verstärkten flüssigen Eisenzucker“ bekam Hager eine Probe, welche ein gemischtes Arom zu enthalten schien, aber trübe war und in der Ruhe einen braunen Bodensatz machte. Der davon abgegossene klare Saft wies 1,33 und mit dem Bodensatze 1,363 Procent Eisenoxyd aus. Er enthält also nur $2^1/_{10}$ Gran metallisches Eisen in einem Loth, und nicht 3 Gran, wie die Etiquette angibt, so dass Hager hier einen Druckfehler vermuthet, zufolge dessen nicht eine 3, sondern eine 2 zu setzen beabsichtigt worden sey. Hager ist der Ansicht, dass das Präparat von Kraël noch einer Verbesserung fähig sey, welche derselbe ihm auch angedeihen zu lassen wohl vermöge.

Ferrum subsulphuricum oxydatum. Ein nach der Formel $\dddot{\bar{F}}e^2\dddot{S}^5\dot{\bar{H}} = \dddot{\bar{F}}e\dddot{S}^3 + \dddot{\bar{F}}e\dddot{S}^2\dot{\bar{H}}$ zusammengesetztes, mithin *basisches schwefelsaures Eisenoxyd* ist von Monsel als Heilmittel eingeführt worden, und scheint einer mehrseitigen wichtigen Verwendung fähig zu seyn. Es ist in Wasser löslich, nicht ätzend, coagulirt Blut rascher zu einer festeren Masse, wie Eisenchlorid, und ist daher diesem als Haemostaticum vorzuziehen. Es verhindert ferner Gährung und Fäulniss, indem es die dabei agirenden Proteinstoffe in einen unlöslichen Zustand versetzt. Durch Spaltung in neutrales Salz und in Eisenoxydhydrat ist es fähig ein schädliches Trinkwasser dadurch unschädlich und trinkbar zu machen, dass dann die schädlichen vegetabilischen und thierischen Substanzen desselben an das sich abtrennende Eisenoxydhydrat fest anhaften und rasch damit abgeschieden werden, so dass man es nun durch Filtriren oder Sedimentiren klar und anwendbar erhalten kann (vrgl. die Artikel „Aqua communis“ und „Chloretum ferricum“ in diesem Berichte). Endlich so scheint es auch als Rettungsmittel bei Vergiftungen mit Arsenik angewandt werden zu können, was geprüft zu werden verdient.

Monsel verwendet dieses Salz in Lösung und nennt dieselbe *Hydrolé hémostatique.* Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 314) nennt sie

Liquor haemostaticus Monselii und gibt dafür die folgende lateinisch verfasste Bereitungsweise:

R. Acidi sulphurici rectif. Grmm. 100.
Aquae destillatae Grmm. 800.

Patinae porcellaneae satis capaci inmissa calefac, ut ebulliant. Tum adde inter agitationem

Ferri sulphurici cryst. pulv. Grmm. 500

et solutione peracta paullatim inter agitandum instilla

Acidi nitrici (25 Proc. Acidi anhydri in centenis continentis) Grmm. 285,

Gasis rutilantis evolutione fere finita, denuo adde atque sensim

Ferri sulphurici cryst. pulv. Grmm. 500

agitationem pergendo, et evapora, donec liquor totus ad pondus 800 Grammata redactus fuerit. Postremo admisce

Aquae destillatae q. s

ut centimetra cubica 1000 vel pondus 1450 Grammata expleantur.

Liquoris C.C. continet 0,2 Grmm. Ferri vel 0,287 Grmm. Ferri oxydati.

Partes centenae liquoris continent 14,4 part. Ferri vel 20 part. Ferri oxydati.

Aus diesem Liquor kann das Salz auch trocken hergestellt werden. Hager nennt dasselbe dann

Ferrum subsulphuricum oxydatum siccum, und er gibt dazu folgende Vorschrift:

Liquor in paratione Liquoris haemostatici Monselii collectus, ad syrupi spissitudinem calore leni redactus, laminis vitreis vel porcellaneis inducatur et calore hypocausti ad siccitatem redigatur, ut fiant lamellae e flavo rubrae, semipellucidae, in vasis vitreis obturatis et a luce remotis asservandae.

Creuse (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 169) findet die Oxydation des schwefelsauren Eisenoxyduls zu diesem neuen Arzneimittel sowohl mit Chlor als auch mit Salpetersäure wegen der dabei weggehenden schädlichen Dämpfe so unangenehm, dass seiner Ansicht nach die Pharmaceuten sie lieber für einen hohen Preis und vielleicht auch nicht richtig beschaffen von Fabrikanten kaufen als selbst bereiten würden, und er gibt daher zu ihrer Bereitung neue Vorschriften, bei denen er die Oxydation mit chlorsaurem Kali ausführen lässt, mit dem keine schädlichen Dämpfe entwickelt werden. Diese Oxydation ist bei uns lange bekannt, findet aber nur Anwendung, wo der dadurch hineinkommende Gehalt an Kali nicht schadet, also z. B. zu Fällungen von Eisenoxyd etc. Creuse erwähnt auch diesen Gehalt an Kali, glaubt aber, dass er in den Präparaten keinerlei hinderliche Bedeutung habe. — Wir Deutschen denken nicht so und vermeiden strenge, was nicht hineingehört. —

Ferrum hypophosphorosum cum Ammonio citrico. Bei dem anscheinend in Amerika als Heilmittel gebräuchlichen *unterphosphorigsaurem Eisenoxyd* hat Fairthorne (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 395) die Beobachtung gemacht, dass es sich sehr leicht in *citronensaurem Ammoniak* auflöst, indem es damit offenbar ein Doppelsalz erzeugt, welches durch Verdunsten der Lösung sehr leicht in fester Form erhalten werden kann, wozu man nach Fairthorne 280 Gran Citronensäure mit Ammoniakliquor sättigen, in der Flüssigkeit dann 360 Gran unterphosphorigsaures Eisenoxyd auflösen und der Lösung noch so viel Ammoniakliquor zusetzen soll, bis sie ihre gelbe Farbe in eine dunkel olivengrüne verändert hat und neutral reagirt. Wird sie nun in gelinder Wärme unter Umrühren bis zur Syrupconsistenz verdunstet und auf Glas oder Porcellanflächen ausgestrichen völlig austrocknen gelassen, so bildet das zurückbleibende Doppelsalz sich leicht ablösende olivengrüne Plättchen, welche schwach säuerlich schmecken, sich sehr leicht in Wasser lösen und bequem in Gestalt von Pillen,

Syrup, Elixir und anderen Arzneiformen dispensirt werden können. Das Doppelsalz soll 50 Procent von dem unterphosphorigsaurem Eisenoxyd enthalten.

Ferrum jodicum oxydatum. Nachdem das *basische jodsaure Eisenoxyd* $=\ddot{Fe}\ddot{\ddot{J}}^{2}+8HO$ als ein werthvolles Arzneimittel erkannt worden ist und seine Anwendung sich bereits schon so verbreitet hat, dass es das so veränderliche Eisenjodür ganz zu verdrängen droht, sind von Chichester A. Bell (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. Fevr. 1871 p. 624) die Verbindungen zwischen Eisenoxyd und Jodsäure genauer wie bisher erforscht worden, und hat er dabei nachgewiesen, wie man das Eisenoxyd mit 3, 2 und mit 1 Atom Jodsäure verbinden kann, und dass sich die Verbindung mit 3 Atomen Jodsäure wegen ihrer Stabilität, wegen Abwesenheit von Krystallwasser und wegen eines grösseren Gehalts an Jod noch besser für eine medicinische Anwendung eignet, wie die bereits angewandte mit 2 Atomen Jodsäure, während die mit nur 1 Atom Jodsäure für diesen Endzweck wohl gar keine Berücksichtigung verdienen dürfte.

a. Die *neutrale* Verbindung $=\ddot{Fe}\ddot{\ddot{J}}^{3}$ erzeugt sich, wenn man 2 Theile Jod in bekannter Weise mit Eisenfeile und 6 Theilen Wasser in eine Lösung von Eisenjodür verwandelt, nach dem Abfiltriren des überschüssigen Eisens die Lösung von 2 Theilen chlorsaurem Kali in möglich wenig heissem Wasser hinzufügt und dann noch $1^1/_2$ Theile starker Salpetersäure zusetzt. Es erscheint dabei freies Jod, was dann aber sogleich wieder verschwindet, während die neutrale Verbindung dafür als ein feiner gelber Niederschlag auftritt. Dieselbe ist geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser kaum und auch in starker Salpetersäure nur wenig löslich, während mässig concentrirte Salzsäure sie leicht und mit Entwickelung von Chlor aufnimmt. Durch siedendes Wasser wird sie zersetzt, indem es Eisenoxyd und Jodsäure auflöst und ein basisches Salz zurücklässt. Sie enthält nur 9,64 Procent Eisen, aber dafür 65,56 Procent Jod, während

b. Die *einfach-basische* Verbindung $=\ddot{Fe}\ddot{\ddot{J}}^{2}+8HO$ dagegen 16,5 Procent Eisen und nur 52,24 Procent Jod enthält. Die Bereitung und Beschaffenheit derselben ist im vorigen Jahresberichte S. 311 bereits angegeben worden. Bell fällt sie mit einer Lösung von jodsaurem Natron aus einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd-Kali (Eisenalaun) und bemerkt, dass ihre gelbe oder gelbbraune Farbe an der Luft dunkler werde und sie dabei deutlich den Geruch nach Jod entwickele.

c. Die *zweifach-basische* Verbindung $=\ddot{Fe}\ddot{\ddot{J}}$ erzeugt sich unter denselben Umständen, wie die neutrale, wenn man nicht $1^1/_2$ Theil, sondern nur wenig Salpetersäure zufügt und die Mischung nun bis zum Sieden erhitzt. Es entwickelt und entweicht dann reichlich freies Jod, während die verlangte Verbindung sich mit

tief rother Farbe niederschlägt. Dieselbe ist jedoch so veränderlich, dass sie sich schon beim Waschen verändert und Jodsäure abgibt. Geschieht das Erhitzen mit etwas mehr, aber mit weniger Salpetersäure, als zur Bildung der neutralen Verbindung nöthig, so ist der Niederschlag heller gefärbt und wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Verbindungen a und c, und wird er durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure ganz in die neutrale Verbindung übergeführt.

Ferro-Chininum citricum. Dieses Präparat, für welches mehrere Vorschriften zur Bereitung vorliegen (Jahresb. für 1865 S. 124; für 1867 S. 254 und für 1869 S. 262), sollte nach Vorschrift der Britishen Pharmacopoe hergestellt, wie nun Anstie (The Practitioner 1870 Oct. p. 250 und Dec. p. 381 — auch „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 425") berechnet, 20 Procent *Eisenoxyd* und 16 Procent *Chinin* enthalten. Nun aber hat derselbe 10 aus Apotheken und aus Fabriken entnommene Proben in Plättchen analysirt und darin gefunden nach Procenten:

Nro.	Eisenoxyd.	Chinin.	Farbe:
1	19,3	17,5	olivengrün
2	20,2	16,2	dunkel olivengrün
3	21,4	15,4	olivengrün
4	21,3	7,1	blass gelbgrün
5	20,9	4,2	goldbraun
6	20,4	4,1	goldbrann
7	20,4	16,4	dunkel olivengrün
8	19,4	10,2	dunkel olivengrün
9	22,6	9,8	blass gelbgrün
10	33,0	10,3	dunkel olivengrün.

Etwas besser erscheinen diese Resultate, wie die von Braithwaite 1865 erhaltenen, indem dieser selbst nur 1,5 Proc. Chinin in einer Probe fand. Aber rühmen können sich die meisten Lieferanten dieser Proben noch durchaus nicht mit einer genauen Befolgung der gesetzlichen Vorschrift.

Tinctura Ferri acetici Rademacheri. Die Original-Vorschrift von Pape zu dieser durch Rademacher als Heilmittel eingeführten und seit der Zeit allgemein sehr beliebt gebliebenen Tinctur kann hier als bekannt vorausgesetzt werden, zumal sie noch im Jahresberichte für 1869 S. 440 in lateinischer Sprache nach Hager wieder vorgelegt worden ist. Eben so kann ich es nach den häufigen in vorhergehenden Jahresberichten (z. B. in dem für 1867 S. 258) mitgetheilten Erfahrungen und Ansichten hier als bekannt ansehen, wie das Präparat selbst genau nach der Originalvorschrift hergestellt in seiner Beschaffenheit und namentlich in seinem Gehalt an Eisen sehr variiren kann, und wie man sich vielseitig bestrebt hat, die alte anscheinend sonderbare Vorschrift zu reformiren und eine rascher ausführbare, angeblich wissenschaftlichere

und ein constantes Product liefernde zu ermitteln, ohne jedoch damit allen Anforderungen entsprochen zu haben. Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 257 u. 297) hat nun auf Grund zahlreicher Darstellungsversuche kritisch nachgewiesen, dass alle bisher vorgeschlagenen Verbesserungen nicht im Stande sind, der Tinctur unverkümmert die eigenthümliche Bedeutung zu ertheilen, welche ihren Ruf als Heilmittel seit über 20 Jahre begründet hat, indem es dabei weniger auf einen grösseren und immer constanten Gehalt an Eisen ankomme, sondern vielmehr als sehr wesentlich auf einen wenig styptischen Geschmack und auf einem durch Essigäther etc. bedingten, dem Mallaga ähnlichen Geruch und Geschmack, und ist Hager hier zu der Ueberzeugung gekommen, dass die Tinctur durchaus kein tadelnswerthes und verwerfliches Präparat ist, dass dieselbe mit ihren eigenthümlichen Attributen nur nach der ursprünglichen Vorschrift erzielt werden könne, und dass man daher nur Verbesserungen darin einführen dürfe, welche dem Sinne derselben entsprechen, den Process der Erzeugung mithin nur fördern und damit zugleich auch den Eisengehalt möglich constant erzielen lassen, ohne das Product sonst in seinen Bestandtheilen und deren Vereinigungsweise zu verändern. Diese Aufgabe glaubt nun Hager durch Beihülfe von Bleisuperoxyd völlig gelöst zu haben und er gründet darauf die folgende zur Aufnahme in Pharmacopoeen in lateinischer Sprache verfasste Bereitungsweise:

R. Ferri sulphurici crystallis. P. 140

solutis

Aquae calidae P. 340

et in lagenam cylindricam ad litras tres capacem ingestis affunde

Plumbi acetici cryst. P. 108

leni calore soluta

Aceti crudi (in centenis partibus 5 P. $\bar{A}HO$ continentis) P. 330.

Post agitationem adde

Spiritus Vini (pond. spec. 0,833) P. 340.

Temperatura miscelae versus ad circiter 20° C. remissa, porre adjice

Plumbi hyperoxydati P. 32.

Miscelam, lagena obturata, fortiter conquassa, ut colore e fusco griseo infecta sit. Tum lagena epistomio remoto *loco umbroso*, cujus temperatura e 17 et 21° C. nunquam excedit, reponatur atque quotidie ter quaterve fortiter agitatur, donec sedimentum colorem flavum induerit, quae coloris mutatio procedentibus diebus sex certe finita est. Postremo liquorem loco umbroso filtra.

Liquor filtratus, loco umbroso frigidoque asservandus, sit coloris rubicundi atque odoris saporisque ad similitudinem Vini malacensis accedentium. Partes centenae contineant Ferri oxydati partem circiter 1,0.

Zunächst ist bei dieser Vorschrift zu erwähnen, dass Hager's erste Vorschrift in Folge eines Druckfehlers nicht 140 Theile schwefelsaures Eisenoxydul forderte, sondern nur 104 Theile, und dass Hager, durch Apotheker Jassoy in Frankfurt ganz richtig darauf aufmerksam gemacht, dass diese 104 Theile nicht genügten und damit eine bleihaltige Tinctur erhalten würde, den Fehler S.

297 seiner Zeitschrift berichtigt, daher ich die 140 Theile gleich in die obige Vorschrift eingeführt habe.

Mit diesen 140 Theilen schwefelsaurem Eisenoxydul stimmen nun, wie eine vergleichende Rechnung leicht ergibt, die Verhältnisse der übrigen Ingredienzen mit der Originalvorschrift so gut wie völlig überein, und weicht das Verfahren offenbar nur darin ab 1) dass in dem Essig 5 Procent Essigsäure gefordert werden, während der bisherige gesetzliche Gehalt nur 4,6 Procent ist, welche kleine Menge Essigsäure mehr aber gewiss nur bezweckt, den Gehalt an Eisen entsprechend grösser und constanter zu erzielen, und 2) dass ein Zusatz von Bleisuperoxyd verlangt wird, der aber ausschliesslich nur im Innern der Mischung eine Quelle für den nöthigen Sauerstoff seyn soll und auch wirklich ist, um das durch die doppelte Zersetzung des Bleizuckers mit dem Eisenvitriol erzeugte essigsaure Eisenoxydul in Oxydsalz überzuführen, und um das überschüssige schwefelsaure Eisenoxydul in sich abscheidendes basisches schwefelsaures Eisenoxyd zu verwandeln.

Lässt man der Flüssigkeit den zur Oxydation beider Eisenoxydulsalze nöthigen Sauerstoff nach der Originalvorschrift aus der Luft aufnehmen, so kann derselbe natürlich immer nur in der Oberfläche wirken und hängt die Vollendung seiner Wirkung dann ganz davon ab, wie man ihn concurriren liess, wie eng- oder weitmündige Gefässe man wählte, wie weit man dieselben anfüllte, wie oft man die Mischung durchschüttelte etc., und darin liegt der Grund, wie man bei einer ungleichen Beachtung dieser Verhältnisse selbst nach monatelangem Stehen noch Eisenoxydul und Schwefelsäure in der Tinctur finden konnte, zuweilen auch einmal nach kürzerer Zeit viel weniger oder auch mal gar nicht mehr. Mit dem im Innern der Flüssigkeit oxydirend wirkenden Bleisuperoxyd erreicht man dagegen die Oxydation der beiden Oxydulsalze nicht allein ungleich rascher, nach Hager schon in 6 Tagen, sondern nach demselben auch so vollständig, dass dann keine Schwefelsäure mehr in der Tinctur zu finden seyn soll.

Von dem Bleisuperoxyd $= \ddot{Pb}$ theilt sich der Tinctur nichts mit, was ihr nicht angehört, es gibt nur 1 Atom Sauerstoff ab, der zur Oxydation des Eisenoxyduls verwandt wird, das übrig bleibende Bleioxyd vereinigt sich mit Essigsäure und das so neu entstehende essigsaure Bleioxyd setzt sich in dem Maasse seiner Bildung mit einem entsprechenden Theil des überschüssigen Eisenvitriols nun in essigsaures Eisenoxydul und in sich abscheidendes schwefelsaures Bleioxyd um, bis das Superoxyd in dieser Weise verbraucht ist, und dürfte sich diese seine Rolle wohl sehr rasch vollziehen. Aber auch nach dieser Reaction ist noch ein nahe eben so grosser Ueberschuss von schwefelsaurem Eisenoxydul, wie nach der ursprünglichen Vorschrift von Pape, vorhanden, der auch noch zu sich ausscheidendem basischen Oxydsalz oxydirt werden muss, und den dazu, sowie zur Oxydation eines eventuellen Restes von essigsaurem Eisenoxydul zu essigsaurem Eisenoxyd nöthigen Sauerstoff muss schliess-

lich die Luft hergeben, daher das von Hager in der Vorschrift verlangte 6—7tägige Stehen unter Umschütteln, und wird es sich dabei empfehlen, ein weitmündiges, nur mit Papier überdrehtes, und halbgefülltes Glas anzuwenden und das Durchschütteln möglichst oft zu wiederholen. Den Oxydationsprocess durch Erwärmen der Mischung zu fördern, hat Hager ganz unzweckmässig befunden, weil es verderbliche Processe in Gefolge hat. Enthält das fertige Präparat, wie Hager angibt, keine Spur von Schwefelsäure mehr, so kann an deren Verschwinden in der klaren Flüssigkeit die vollendete Oxydation erkannt werden. Vielleicht könnte man ohne Nachtheil auch wohl weniger als 140 Theile schwefelsaures Eisenoxydul anwenden, um nur einen geringen Theil davon zur nachherigen Oxydation übrig zu behalten, indem der Ueberschuss dabei ja doch nur als basisches Salz abgeschieden wird und der Tinctur gar nicht zu Gute kommt. Die Herstellung derselben dürfte dann in noch kürzerer Zeit zu vollenden seyn. Für die 108 Theile Bleizucker und 32 Theile Bleisuperoxyd sind nach einer theoretischen Berechnung 117 Theile schwefelsaures Eisenoxydul durchaus erforderlich, und wie wird der Erfolg seyn, wenn man z. B. nur 120 bis 125 Theile davon verwenden würde?

Der Bodensatz, von dem die fertige Tinctur abfiltrirt worden, ist also ein Gemisch von schwefelsaurem Bleioxyd und (als Färbendes) basischem schwefelsauren Eisenoxyd, und die davon abgeschiedene klare Flüssigkeit muss nothwendig alles genau enthalten, was ihr angehört. Man verwahrt sie nach Hager am besten an einem vor Licht geschützten Orte von mittlerer Temperatur, wo sich keine neue Absätze darin erzeugen.

Das reine Bleisuperoxyd kostet in Fabriken pro Pfund 8 bis 9 Gr., man kann es sich aber auch durch Behandeln von Mennige mit verdünnter Salpetersäure leicht selbst herstellen, so dass dadurch keine erhebliche Kosten erwachsen.

Eine offenbar sehr tadelnswerthe Bereitungsweise der Rademacher'schen essigsauren Eisentinctur ist ferner von T. Walter zur Veröffentlichung an Herrn Dr. Casselmann in Petersburg eingesandt und von dem Letzteren auch in die von ihm redigirte „Pharmaceutische Zeitschrift für Russland X, 98" aufgenommen worden.

Man soll nämlich nach derselben 7½ Unze reinen krystallisirten Eisenvitriol in 2 Pfund destillirtem Wasser auflösen, die Lösung zum Sieden erhitzen, nun reine Salpetersäure unter beständigem Rühren zutröpfeln, bis etwas von der Flüssigkeit mit Wasser verdünnt durch Kaliumeisencyanid einen braunen ins Blaue übergehenden Niederschlag gibt, während das verdunstende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wird, und dann filtriren. Dann soll man 1 Pfund krystallisirten Bleizucker in einem eisernen Kessel mit 4 Pfund Weinessig verreiben, jene filtrirte Eisenlösung zusetzen, die Mischung einmal aufkochen und nach dem Erkalten mit 3 Pfund und 4 Unzen eines 90procentigen Alkohols vermischen. Die Flüssigkeit hat nun die schöne Farbe des Malagaweins, aber noch nicht

den von ihr verlangten angenehmen Geruch nach Wein, sie bekommt aber diesen Geruch, wenn man sie mit dem Bodensatz noch 14 Tage lang unverkorkt stehen lässt und erst dann filtrirt.

In einem Nachtrage dazu weist die Redaction der genannten Zeitschrift ganz richtig nach, dass diese Tinctur neben essigsaurem und salpetersaurem Eisenoxyd und Eisenoxydul auch essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd enthalten müsse, kurz dass man in Apotheken nicht nach dieser Vorschrift arbeiten dürfe.

Ueber diese schon so vielseitig abgehandelte Tinctur formulirt endlich noch ein Herr A. C. in Petersburg (Pharmac. Zeitschrift für Russland X, 99) seine, während einer 9jährigen Praxis, worin er dieselbe wegen pfundeweisem Gebrauch in der Veterinärpraxis massenhaft darzustellen Gelegenheit gehabt habe, gemachten Erfahrungen und Ansichten darüber dahin, dass alle vorgeschlagenen Künsteleien und Verbesserungen nur erst dann eine Grundlage haben könnten, wenn die Natur der genau nach Rademacher's Vorschrift hergestellten Tinctur sicher erforscht worden wäre, dass eine solche Grundlage aber noch nicht gewonnen sey, und dass wir also noch kein Recht hätten, in der Ausführung der wohlbekannten ursprünglichen Vorschrift irgend etwas abzuändern, ungeachtet das Präparat auch nach derselben unvermeidlich gewisse Verschiedenheiten darbieten könne.

Der Herr A. C. unterhält dazu 2 Flaschen, in einer derselben die fertige Tinctur und in der anderen eine neu angesetzte Portion, um diese in die andere zu bringen, wenn der Vorrath daraus verbraucht worden ist, und um darin gleich wieder eine neue Portion anzusetzen. Er verstopft das Gefäss nur lose mit Baumwolle, um der Luft gehörigen Zutritt für die Oxydation zu gestatten, stellt beide Flaschen in einen Schrank auf der Flur seines Hauses, und warnt, das Gefäss damit in der Meinung, dass Licht die Oxydation befördere, an einen sonnigen Platz zu stellen, indem das Licht vielmehr umgekehrt reducirend wirke. Je nach der Jahreszeit hatte dann die Tinctur die braune Farbe angenommen, welche von ihr beansprucht wird, aber er hat nicht untersucht, ob dann alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz verwandelt worden war, oder bis zu welchem Grade.

Während Hager den braunen Bodensatz für Eisenoxydhydrat erklärt, glaubt ihn der Herr A. C. vielmehr für basisch-essigsaures Eisenoxyd halten zu dürfen, weil die Essigsäure des Bleizuckers und des zugefügten Essigs nicht hinreiche, mit dem aus dem gesammten Eisenoxydul entstehenden Eisenoxyd ein lösliches Salz zu bilden. Nach den Proportionen von Eisenvitriol und Bleizucker in der Originalvorschrift scheint auch wohl basisch-schwefelsaures Eisenoxyd in dem Absatze vorkommen zu können.

Extractum Ferri pomatum. Nach den von Rehsteiner (Jahresb. für 1870 S. 313) aufgestellten Regeln zur zeitgemässen Herstellung eines guten *äpfelsauren Eisenextracts* hat Schneider (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1870 S. 353) ein Extract

herzustellen sich bestrebt, welches constant 10 Proc. metallisches Eisen (= 14,28 Proc. FeO^3) enthalte, diesen Zweck aber nicht völlig erreicht, mochte er unreife oder reife Aepfel anwenden, den davon abgepressten Saft vor der Behandlung mit frisch gefälltem Eisenoxyd gähren lassen oder nicht.

Schneider ging dabei von der Annahme aus, dass 100 Theile abgepresster und filtrirter Aepfelsaft durchschnittlich 10 Procent äpfelsaures Eisenoxydextract liefern, und behandelte dann diesen Saft mit genau so vielem Eisenoxydhydrat dass, wenn es von der Aepfelsäure des Safts völlig gelöst wurde, das Extract genau 10 Procent metallisches Eisen hätte enthalten müssen. Diese Menge von Eisenoxydhydrat erzielte er einfach practisch dadurch, dass er einen richtig beschaffenen Eisenchloridliquor von 1,28 spec. Gewicht herstellte, der in Folge dessen 10 Procent metallisches Eisen enthielt. Wollte er dann das Eisenoxydhydrat haben, welches z. B. 100 Theilen Aepfelsaft den beabsichtigten Gehalt von 10 Proc. metallischem Eisen im Extract ertheilen konnte, so fällte er 10 Theile von dem Eisenchloridliquor mit Ammoniakliquor und brachte das gefällte, gut ausgewaschene und schwach ausgepresste Eisenoxydhydrat in die 100 Theile des filtrirten Aepfelsafts, um es damit so zu behandeln, wie folgende Versuche ausweisen:

a. Zunächst wurden unreife und abgefallene Aepfel zerstampft, der Saft abgepresst, an einen warmen Ort gestellt, um die Gährung zu beschleunigen, dann mit der entsprechenden Menge von Eisenoxydhydrat 6 Stunden lang auf einem Sandbade erhitzt, die Brühe filtrirt und zum Extract abgedampft, welches dann einen Gehalt von nicht 10, sondern von nur 7,4 Procent metallischem Eisen auswies.

b. Bessere und etwas weiter in der Entwickelung vorgeschrittene Aepfel wurden zerquetscht, der abgepresste Saft gähren gelassen und dann mit der entsprechenden Menge von Eisenoxydhydrat in gleicher Weise behandelt. Das schliesslich erzielte Extract wies einen Gehalt von 8,3 Proc. metallischem Eisen aus.

c. Völlig reife Aepfel wurden zerquetscht, der Saft abgepresst, nicht gähren gelassen, sondern sogleich mit der entsprechenden Menge von Eisenoxydhydrat auf einem Wasserbade gehörig digeriren gelassen, filtrirt und zum Extract abgedunstet, welches dann nur 4,9 Procent metallisches Eisen auswies.

d. Mit denselben Aepfeln wurde ein gleicher Versuch ausgeführt, der abgepresste Saft aber erst gähren gelassen und dann mit dem entsprechenden Eisenoxydhydrat behandelt etc. Das dabei erzielte Extract wies 6,7 Proc. metallisches Eisen aus.

Die Prüfung des Extracts auf Eisen geschah in der Weise, dass Schneider eine abgewogene Menge davon verbrannte und einäscherte, die Asche mit verdünnter Salpetersäure auswusch, das dabei zurückbleibende Eisenoxyd wieder glühte, wog und auf metallisches Eisen berechnete (100 FeO^3 = 70 Fe). In einer hinzugefügten Notiz erklärt es Gruner für zweckmässiger, die Lösung des Extracts mit Schwefelammonium auszufällen, das gefällte Schwe-

feleisen zu waschen, mit Salpetersäure zu oxydiren, die Lösung mit Ammoniak zu fällen, das gefällte Eisenoxyd zu waschen, trocknen, glühen, wägen und auf metallisches Eisen zu berechnen.

Aus den vorgelegten Versuchen folgt mithin ganz klar, 1) dass unreife Aepfel mehr Säure enthalten wie reife, und dass man für die Bereitung des Extracts unreife und recht saure Aepfel anwenden muss. 2) dass die Säure in dem Saft zunimmt, wenn man ihn gähren lässt, dabei dürfte es aber doch wohl sehr fraglich seyn, ob die Zunahme der Säure in noch mehr erzeugter Aepfelsäure oder, wie wahrscheinlicher, in Essigsäure besteht? wegen der früheren Bereitungsweise dürfte es aber wohl gleichgültig seyn, welche Säure erzeugt wird, indem sie doch dieselbe seyn wird, welche früher in dem Brei der Aepfel entstand. Und 3) dass die reifen Aepfel wegen anderer darin entstandener Körper mehr Extract liefern, was aber, wie in 1) gesagt, eisenärmer ist.

Uebrigens erklärt Schneider seine Resultate noch nicht für maassgebend, weil das vergangene Jahr überhaupt schlechte Aepfel geliefert habe, und Gruner (in der erwähnten Notiz) ist sehr erfreut, dass sein schon vor 20 Jahren gemachter Vorschlag zur Bereitung des äpfelsauren Eisenoxydextracts endlich von Buttin, Rehsteiner und Schneider anerkannt werde. Derselbe glaubt aber nach den nun darüber vorliegenden Erfahrungen rathen zu sollen, den Gehalt an metallischem Eisen in dem Extract auf 8 Procent zu fixiren.

Ferrum sulphuricum oxydulatum. Die Resultate, zu welchen Kieseritzky (Jahresb. für 1865 S. 117) bei der Untersuchung des feinen Krystallmehls, in welcher Gestalt man das *schwefelsaure Eisenoxydul* aus einer warmen Lösung durch Alkohol ausgefällt bekommt, und in welcher man das Salz der besseren Haltbarkeit wegen für Apotheken empfohlen hat, haben sich bei einer neuen Prüfung von Barckhausen (Archiv der Pharmac. CXCVIII, 197) nicht bestätigt. Während Mitscherlich gefunden hatte, dass das gewöhnlich krystallisirte Salz $= \dot{Fe}\dddot{S} + 7\dot{H}$ dabei 3 Atome Wasser verliere und in $\dot{Fe}\dddot{S} + 4\dot{H}$ übergehe, wollte nämlich Kieseritzky gefunden haben, dass es dabei gar kein Wasser abgebe, also gleichwohl pharmaceutisch verwendbar bleibe. Barckhausen hat nun zwar den Wasserverlust nicht bestimmt ermittelt, aber nachgewiesen (durch die Menge einer Lösung von Chlorkalk, welche zur Oxydation des Eisenoxyduls erforderlich ist), dass es weniger als 7 Atome Krystallwasser enthält, und dass es in der krystallinisch pulverförmigen Gestalt leicht noch mehr Wasser verliert, selbst bei gewöhnlichen Temperaturen. Wahrscheinlich dürfte das Krystallpulver nach Mitscherlich der Formel $\dot{Fe}\dddot{S} + 4\dot{H}$ entsprechen. Ist das Salz in der mit Alkohol gefällten Form nun auch nicht ohne Berücksichtigung des geringeren Wassergehalts direct anzuwenden, so glaubt Barckhausen, dass es sich vorzüglich eignen werde, um durch weitere Entwässerung in der Wärme in das $\dot{Fe}\dddot{S} + \dot{H}$ z. B. für die Pilulae Ferri carbonici verwandelt zu werden.

Zincum. Zink.

Zincum sulfocarbolicum. Für die Bereitung des *sulfocarbolsauren Zinkoxyds* gibt Lyons (Americ. Journ. of Pharmacy 3 Ser. XVIII, 508) das folgende Verfahren an:

Zunächst erzeugt man in bekannter Weise die Sulfocarbolsäure durch Vermischen und nachheriges zweckmässiges Erwärmen von 17 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 16 Theilen Carbolsäure, verdünnt das Product mit der 10fachen Menge Wasser, sättigt völlig mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt einen Ueberschuss und das aus unverändert gebliebener Schwefelsäure erzeugte schwefelsaure Bleioxyd ab, versetzt das nun sulfocarbolsaures Bleioxyd enthaltende Filtrat mit einer der angewandten Carbolsäure im Gewicht wenigstens gleichkommenden Menge von granulirtem Zink, lässt unter öfterem Durchschütteln 24 Stunden oder so lange stehen, bis alles Blei ausgeschieden und durch Zink ersetzt worden ist (was man durch bekannte Reagentien auf Blei leicht erfahren kann), erhitzt die von dem Blei abgegossene Lauge zum Sieden, filtrirt und verdunstet sie zum Krystallisiren oder zur Trockne. In beiden Fällen wird das Salz farblos und geruchlos, im ersteren *wasserhaltig* in schönen grossen Krystallen und im letzteren *wasserfrei* als körniges Pulver erhalten, und müssen daher Aerzte und Pharmacopoeen noch darüber entscheiden, in welcher Form das Salz zum medicinischen Gebrauch hergestellt werden soll.

Handelt es sich bloss um die Bereitung des sulfocarbolsauren Zinkoxyds, so dürfte dieses Verfahren wohl als sehr practisch zu betrachten seyn, nicht aber, wenn man zugleich auch noch andere Salze der Sulfocarbolsäure darzustellen beabsichtigt.

Nach dem, was ich im vorigen Jahresberichte S. 300 und 320 über die Carbolsäure etc. mitgetheilt habe, kann ferner dieses Salz, abgesehen von dem eventuellen Gehalt an Krystallwasser, wohl nur der Formel $(C^{12}H^{10}O+\ddot{S})+\dot{Z}n\ddot{S}$ entsprechen, und ein so zusammengesetztes Salz allein nur als das officinelle Präparat betrachtet werden müssen, ein Umstand, der sehr genau zu berücksichtigen ist, indem Creuse, wie ich weiter unten beim „Phenyl-Alkohol" angeben werde, gleich nachher eine Vorschrift zur Bereitung desselben aufgestellt hat, nach welcher ein davon wesentlich verschiedenes Salz erhalten wird.

Bei dieser Gelegenheit berichtige ich einen Druckfehler im vorigen Jahresberichte S. 320 Zeile 8 von unten, wo die Formel $(C^{12}H^{10}O+\ddot{S})+\dot{H}\ddot{S}+HO$ in $(C^{12}H^{10}O+\ddot{S})+\dot{Z}n\ddot{S}+HO$ verändert werden muss.

Cadmium. Cadmium.

Cadmium sulphuratum. Schering (Archiv der Pharmacie CXCVI, 252) macht darauf aufmerksam, dass *Schwefelcadmium* das vorzüglichste und in der Praxis vollkommen bewährteste Ma-

terial ist, um Toilettenseifen eine schön gelbe und eine orange Farbe zu ertheilen, weil die Färbung damit weder durch die Seife selbst, noch durch Luft und Sonnenlicht verändert werde. Schering lässt in seiner Fabrik von dem Schwefelcadmium zu dieser Verwendung 2 Sorten, eine *citronengelbe* und eine *orangegelbe* darstellen, und die Färbung der Seife damit geschieht einfach so, dass man das Schwefelcadmium mit ein wenig Oel fein anreibt und die Masse der geschmolzenen Seife gleichförmig einrührt. Das Schwefelcadmium bleibt der Seife natürlich nur mechanisch beigemengt, und ist davon nur sehr wenig erforderlich, um eine schöne Färbung hervorzurufen.

Plumbum. Blei.

Lithargyrum. Indem Heintz (Archiv der Pharmac. CXCVI, 127) es beklagt, dass die *Bleiglätte* gegenwärtig so schwierig frei von metallischem Blei zu erlangen sey, und dadurch so manches Pflaster verdorben würde, knüpft er daran die Bemerkung, dass die Droguisten sich darüber mit den Vorgeben eines geringen Verbrauchs entschuldigten, dass derselbe aber doch wohl für eine tadelfreie Fabrikation schon hinreichend gross sey, wenn man erwäge, dass jeder Apotheker alljährlich im Durchschnitt gewiss 5 Pfund verbrauche.

Inzwischen ist die Bleiglätte bekanntlich kein alleiniger Gegenstand der Fabrikation, sondern nur ein Neben-Erzeugniss bei der Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Blei durch das sogenannte Abtreiben des bei dem Process sich oxydirenden Bleis, und findet dieselbe eine unverhältnissmässig viel grössere Verwendung zu technischen Zwecken, wobei der Gehalt an metallischem Blei gerade nicht hinderlich zu seyn scheint, und im Verhältniss zu solchen Quantitäten kommt den Producenten die in Apotheken gebrauchte Menge offenbar nur so gering vor, dass sie deswegen ihren Process abzuändern noch keine Veranlassung finden, und wurzelt der gegenwärtige so häufig und oft grosse Gehalt an metallischem Blei, wie Wittstein (Jahresb. f. 1869 S. 275) folgern zu können glaubt, in einer allmälig abhanden gekommenen Geschicklichkeit der Hüttenarbeiter, das Blei bei dem Abtreiben von dem Silber völlig zu oxydiren, wie solches früher der Fall gewesen zu seyn scheint, so entsteht die Frage, ob dieselben auch bewogen werden könnten, einer relativ kleinen Menge wegen sich die frühere Fertigkeit wieder anzueignen, und wenigstens die für Apotheken nöthige Menge mit genügender Aufmerksamkeit herzustellen.

Plumbum oxydatum rubrum. Das im Jahresberichte für 1863 S. 122 angeführte Verfahren zur Bereitung von *Mennige* scheint nicht practisch befunden oder nicht bekannt geworden zu seyn, indem Mercier (Ann. d. Ch. u. Pharm. CLX, 252) angibt, dass die Fabrikation noch immer in der alten Weise geschehe, bei der das Blei zu gelbem Bleioxyd und dieses wiederum weiter zu ro-

them Bleioxyd in einerlei Ofen hinter einander durch Flammenfeuer oxydirt werde, und bei der man es nicht in der Gewalt habe, stets ein schönes und gleichmässiges Präparat (Mennige) zu erzielen, oft auch ganz misslinge etc., wobei ich daran erinnere, dass die verschiedenen Farbennüancen nach Mulder (Jahresb. f. 1850 S. 91) ihren Grund in dem ungleich relativen Verhältniss der Verbindungsglieder PbO und Pb^2O^3 haben.

Mercier studirte daher zunächst die Temperatur, bei welcher das Bleioxyd in die Menge von Sesquioxyd übergeht, welche mit nicht weiter oxydirtem Bleioxyd die am schönsten gefärbte Verbindung erzeugt, und fand, dass sie nahe der dunklen Rothgluth liegt, diese aber niemals völlig erreicht, am besten, wenn die Kanten eines geeigneten Muffelofens gerade anfangen, dunkelroth zu werden. Wenige Grade darüber erfolgte wieder eine Reduction und darunter keine Oxydation. Die erforderliche Oxydation geht sehr langsam vor sich und daher besteht die Kunst eine gute Mennige zu fabriciren in einer richtig langen Unterhaltung der erwähnten Temperatur. Mercier hat ferner gefunden, dass die das Flammenfeuer begleitenden Gase, wie wohl vorherzusehen war, der nöthigen Oxydation sehr hinderlich sind, während dieselbe durch einen genügenden Luftzutritt sehr befördert werden kann.

Auf Grund dieser Erfahrungen hat Mercier eine Vorrichtung construirt, mit Hülfe welcher alle jene Bedingungen in der Weise erreicht und alle Hindernisse in der Art beseitigt werden, um damit in 24 Stunden 4 Tonnen (1 = 2240 Pfund) guter Mennige erzeugen zu können. Dieselbe besteht im Wesentlichen in einer grossen Muffel, die von einem Feuer umspielt wird, welches in einer grossen Zahl von kleinen Kanälen vertheilt ist und ein leicht zu handhabender Schieber in den einzelnen kleinen Kanälen gestattet, die Hitze in jedem Theil der Muffel beliebig zu reguliren. — Mercier gibt an, dass das Bleioxyd bei seiner Methode etwa 2 Procent Sauerstoff aufnehme, die von ihm präparirte Mennige dürfte daher so ziemlich der Formel $\dot{Pb}+\dddot{\overline{P}b}$ entsprechen.

Liquor Plumbi subacetici. Der Bleiessig ist von St. Kellam (Americ. Journ. of Pharmac. 4 Ser. I, 248) nach der Badischen, Preussischen, Baierischen, Französischen, Britishen und Nordamerikanischen Pharmacopoe, sowie nach Angaben einiger Autoren aus reiner Bleiglätte und reinem Bleizucker mit aller Sorgfalt bereitet worden, und bei einer vergleichenden Prüfung der Producte hat er aufs Neue gezeigt, was wir schon lange wusten, dass das Präparat nicht allein nach jenen Vorschriften einen oft sehr verschiedenen Gehalt an Bleioxyd und demzufolge ein ungleiches specifisches Gewicht besitzt, sondern auch nach einerlei Vorschrift bereitet eine Differenz bis zu 2 Procent im Bleioxydgehalt ausweisen kann. Die Ursache der letzteren Differenz liegt offenbar in der Existenz von mehreren basischen Salzen von Bleioxyd und Essigsäure, und wird sich daher von dem basischeren um so mehr erzeugen, je länger man kalt und besonders in der Wärme digerirt,

daher Kellam auch gefunden zu haben angibt, dass ein in der Kälte hergestelltes Präparat sich besser hält und klar bleibt, und dass ein in der Siedhitze bereitetes Präparat viel leichter basisches Salz absetzt. — Allen wesentlichen Differenzen wird hoffentlich die in Aussicht stehende Pharmacopoe für das deutsche Reich ein Ende machen.

Cuprum. Knpfer.

Cuprum oxydatum. Bekanntlich werden *Kupferoxydhydrat* und kieselsaures Kupferoxyd von einer concentrirten Kali- oder Natronlauge aufgelöst, und Löw (Zeitschrift für analytische Chemie IX, 463) hat nun gefunden, dass sich auch das *schwarze* (wasserfreie) *Kupferoxyd* darin auflöst, wenn man es mit einem grossen Ueberschuss von den Laugen längere Zeit erhitzt; es erzeugt sich dann eine tief dunkelblaue dickflüssige Lösung, welche 1 Atom Kupferoxyd auf 30 Atome Natron (oder Kali?) enthält, und welche nach dem Verdünnen mit der 3- bis 4-fachen Menge Wassers anhaltend gekocht werden kann, ohne dass sie Kupferoxyd abscheidet, wogegen sich sofort dasselbe vollständig ausscheidet, wenn man sie mit dem 10fachen Volum Wasser verdünnt und erhitzt, oder dann mit schwarzem Kupferoxyd schüttelt, oder wenn man der dicken Lösung durch Schütteln mit Alkohol einen Theil des Alkali's entzieht. Essigsäure scheidet aus der dicken blauen Lösung sogleich schwarzes Kupferoxyd und kein Hydrat desselben ab. Beim längeren Stehen setzt die dicke blaue Lösung ein hellblaues Pulver $=\dot{Na}\dot{Cu}$ ab, aus welchem Wasser das $\dot{Na}$ auflöst und das $\dot{Cu}$ abscheidet.

Wird schwarzes Kupferoxyd mit einem grossen Ueberschuss von Kalihydrat kurze Zeit geschmolzen, so erzeugt sich eine blaue Masse, die sich in wenig Wasser ebenfalls mit blauer Farbe löst.

Cuprum sulphuricum. Von der Ansicht ausgehend, dass die Zersetzung und Verwandlung des Eisenchlorids (S. 240 etc. d. Ber.) beim Verdünnen mit vielem Wasser keine einzeln dastehende Erscheinung sey, sondern dass viele, vielleicht alle Salze durch viel Wasser eine analoge Umsetzung erfahren dürften, wie von Salzen des Quecksilbers, Wismuths und Antimons längst genau bekannt ist, verdünnte Tjaden Moddermann (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 p. 306) eine Lösung von chemisch reinem *schwefelsauren Kupferoxyd* mit vielem destillirten Wasser: bei einer gewissen Verdünnung wurde dieselbe trübe und erzeugte dann, in der Wärme rascher wie in der Kälte, einen blaugrünen Niederschlag, der sich bei der Prüfung als basisch schwefelsaures Kupferoxyd herausstellte.

Da nun schon bei einigen anderen Kupfersalzen (Kupfercyanid, Schwefelcyankupfer, Kupferbromid-Ammoniak und vielleicht auch Kupferchlorid, dessen concentrirte Lösung bekanntlich grün ist und beim Verdünnen mit Wasser blau wird) eine Zersetzung durch

Wasser beobachtet und angenommen worden war, so blieb Moddermann nicht bei der blossen Erfahrung mit dem schwefelsauren Kupferoxyd stehen, sondern er suchte nun der Ursache von dessen Zersetzung auf den Grund zu kommen, und er hat sie unerwartet genug in einem geringen Gehalt an *Ammoniak* in dem Wasser gefunden, welches er zu der Verdünnung anwandte. Denn als er denselben Versuch mit eigends dazu bereitetem chemisch reinem Wasser wiederholte, blieb die Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd völlig klar, wie stark er sie auch verdünnt hatte, und ob er sie kalt stehen liess oder anhaltend kochte.

In dem angewandten destillirten Wasser fand er nämlich Spuren von organischen Stoffen und durch die orangerothe Färbung mit dem Reagens von Nessler (eine mit Kali- oder Natronlauge versetzte Lösung von Kalium-Quecksilberjodid) den Gehalt an Ammoniak, welcher sehr schwer daraus völlig zu entfernen war. Denn als er dasselbe mit krystallisirtem übermangansaurem Kali und reinem Kalihydrat in der Menge versetzt hatte, dass es nach 24 Stunden noch roth gefärbt war, nun abklärte und dann destillirte, war es von organischen Stoffen befreit, wies aber mit dem Nessler'schen Reagens durch gelbe Färbung doch noch einen Gehalt an Ammoniak aus. Wurde es aber nun noch einmal mit einem Zusatz von 2 Pro Mille Kaliumhydrosulphat (KS+HS?) sorgfältig destillirt, das zuerst übergehende weggegossen und das folgende aufgefangen, so zeigte es sich absolut rein.

Nun erklärt es sich, warum die Lösung des Kupfervitriols erst dann durch das gewöhnliche destillirte Wasser getrübt wird, wenn so viel davon hinzugekommen ist, dass der geringe Gehalt an Ammoniak hinreicht, um eine Zersetzung herbeizuführen.

Die anscheinend mysteriöse Zersetzung des Kupfervitriols geht somit auf einem leicht und nach gewöhnlichen Gesetzen erklärbaren Wege vor sich, und wir lernen daraus, dass vorkommende Anomalien nicht sogleich und ohne weitere Verfolgungen als wirklich vorhanden aufgefasst werden dürfen. Bei allen chemischen und analytischen Arbeiten ist mithin auf diesen geringen Gehalt an Ammoniak im Wasser eine besondere Aufmerksamkeit zu richten, indem er Manches erklärt, was sonst paradox erscheint, wie z. B. die blaue Färbung einer grünen Lösung von Kupferchlorid beim Verdünnen mit gewöhnlichem destillirtem Wasser etc. etc.

Die Trübung des Kupfervitriols durch vieles gewöhnliches destillirtes Wasser in Folge eines geringen Gehalts an Ammoniak, besonders beim Erwärmen, ist so empfindlich, dass man sie als eine Reaction auf Ammoniak in einem Wasser benutzen kann. Das Reagens von Nessler übertrifft dieselbe jedoch in der Empfindlichkeit.

Nur ganz kurz erwähnt Moddermann schliesslich noch, dass chemisch reines Wasser und ein Wasser mit Spuren von Ammoniak bei dem Eisenchlorid ganz dieselbe Verschiedenheit darböten, wie bei dem schwefelsauren Kupferoxyd, wodurch also auch das paradox erscheinende Verhalten des Eisenchlorids eine ganz

natürliche Aufklärung bekommt, wobei aber der wesentliche Umstand hinzukommt, dass das abtretende Eisenoxyd in den Zustand übergeht, welcher *colloidal* genannt worden ist.

Bismuthum. Wismuth.

Bismuthum subnitricum praecipitatum. Eine von Biermann (Archiv der Pharmac. CXCVI, 6) aus dem Handel bezogene Portion von diesem Präparat machte sich demselben durch ihr lockeres und schönes Ansehen so verdächtig, dass er sie einer chemischen Prüfung unterwarf, bei der aber, abgesehen von einer Spur Chlor, die gewöhnlichen Verunreinigungen nicht darin gefunden wurden, bis er nachher einmal auf ärztliche Verordnung eine Pulvermischung davon mit Natronbicarbonat zu machen bekam und beim Zusammenreiben den Geruch nach Ammoniak bemerkte, dessen Gehalt sich bei einer speciellen Prüfung mit Kalilauge ganz unzweideutig und nicht unerheblich zu erkennen gab. Biermann folgert daraus gewiss ganz richtig, dass das betreffende Präparat nach dem im Jahresberichte für 1854 S. 117 erörterten Verfahren mit Zuhülfenahme von Ammoniakliquor sorgenlos hergestellt worden seyn dürfte, zumal der Gehalt an Ammoniak, offenbar in Gestalt von salpetersaurem Ammoniak, durch wiederholtes Waschen mit Wasser völlig daraus zu entfernen gewesen wäre, und dass diese Erfahrung einen neuen Beweis dafür liefere, dass man sich im Allgemeinen nur wenig auf Fabriken verlassen könne und alles, was daraus hervorgehe, sorgfältig prüfen müsse, damit sich keine unreinen Präparate in die Officinen einschleichen könnten.

Owen (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 292) hat dieses Präparat aus 4 Quellen des amerikanischen Handels analysirt und darin nach Procenten gefunden:

	a.	b.	c.	d.
$\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}^3$	79,20	77,07	73,44	76,90
$\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\dot{\mathrm{H}}^3$	18,33	21,24	23,88	15,48
$\mathrm{BiCl}^3+2\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\dot{\mathrm{H}}$ . . .	1,36	Spur	Spur	5,94
AgCl	0,37	—	Spur	Spur
Arsenik	—	—	Spur	—
Hygroscopisches Wasser	0,74	1,69	2,68	1,68

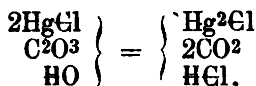
Die Procente vom Wismuthoxyd ergaben sich derselben Reihe nach zu 80,79, 81,67, 81,08 u. 81,73. Die Formel $\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}^3+2\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\dot{\mathrm{H}}^3$ verlangt 76,32, die Formel $\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}^3+3\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\dot{\mathrm{H}}^3$ dagegen 79,25, die Formel $\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}^3+4\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\dot{\mathrm{H}}^3 = 81,12$ und die Formel $\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}^3+5\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\dot{\mathrm{H}}^3$ endlich 82,41 Procent Wismuthoxyd. Sind daher nur die beiden ersten basischen Verbindungen und eigentlich nur die $=\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}^3+3\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\dot{\mathrm{H}}^3$ als Arzneimittel zulässig, so entsprechen alle 4 Proben keinem gesetzlichen Präparat.

Bismuthum carbonicum. Bei Gelegenheit der Bereitung des Liquor Bismuthi (Jahresb. für 1865 S. 134) hat Blunt (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 744) die Bemerkung gemacht, dass das *kohlensaure Wismuthoxyd,* welches er dazu aus dem englischen Handel bezog, beim Auflösen in Salpetersäure stets einen darin unlöslichen Rückstand gab, welcher so fein zertheilt war, dass er immer leicht mit durchs Filtrum ging und nur durch Sedimentiren daraus getrennt werden konnte. Er hat diesen unlöslichen Körper nun untersucht und quantitativ bestimmt, wobei es sich herausstellte, dass er Chlorsilber war und dass dieses 0,13 Procent von dem kohlensauren Wismuth betrug (die Quelle dieses Chlorsilbers scheint die zu seyn, dass das metallische Wismuth — Jahresb. für 1858 S. 130 — nach Rawack immer metallisches Silber enthält, und dass man aus der Lösung desselben in Salpetersäure das kohlensaure Wismuthoxyd durch chlorhaltiges kohlensaures Natron fällte, wiewohl auch die zur Lösung angewandte Salpetersäure chlorhaltig gewesen seyn kann. Denn Niemand dürfte Silber absichtlich hinzubringen. Ref.)

Hydrargyrum. Quecksilber.

Heintz (Archiv der Pharmacie CXCVI, 127) gibt an, dass die beiden Quecksilberpräparate: *Hydrargyrum sulphuratum nigrum* und *Hydrargyrum oxydatum rubrum* im Handel nicht frei von Eisen zu bekommen seyen, und er hält zur Abhülfe dieses Uebelstandes eine Selbstbereitung derselben nicht gut thunlich, weil auch das Quecksilber im Handel nicht frei von Eisen vorkomme und weil bei dem Quecksilberoxyd in der Taxe kein entsprechender Preis angesetzt sey. — Da nun aber die in der Preussischen Pharmacopoe von beiden Präparaten geforderte völlige Flüchtigkeit eo ipso auch die Abwesenheit von Eisen involvirt, so bleibt, wenn Handelsgegenstände nicht genügen, dem verantwortlichen Apotheker natürlich nur eine Selbstbereitung übrig, der jedoch eine entsprechende Erhöhung der Taxe auf dem Fusse folgen muss. Seitdem die Selbstbereitung von Präparaten mit einzelnen Ausnahmen leider aus Apotheken sehr allgemein verschwunden und Fabrikanten der Absatz ihrer Producte dadurch viel mehr wie früher gesichert worden ist, scheinen dieselben auch angefangen zu haben, auf die Herstellung tadelfreier Präparate nicht mehr die erforderliche Sorgfalt zu verwenden, wofür das S. 223 aufgeführte Kali tartaricum ein anderes schlagendes Beispiel darbietet.

Chloretum hydrargyrosum $= Hg^2Cl$. Die schon lange bekannte reducirende Wirkung der Oxalsäure auf Quecksilberchlorid zu *Quecksilberchlorür* ist von Uloth (N. Jahrb. d. Pharm. XXX, 129) specieller geprüft worden, und glaubt er darin ein eben so einfaches wie empfehlenswerthes Verfahren erkannt zu haben, um das Quecksilberchlorür (Calomel) für den medicinischen Gebrauch darzustellen. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung



$$\left.\begin{array}{r}2HgCl\\ C^2O^3\\ HO\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}Hg^2Cl\\ 2CO^2\\ HCl,\end{array}\right.$$

mithin unter Erzeugung von Salzsäure und Kohlensäure, welche letztere dabei in Gasblasen entweicht.

Versetzt man die Lösung des Quecksilberchlorids in Wasser mit der Lösung von Oxalsäure in den der Reaction entsprechenden (100 HgCl mit 23,25 $\ddot{C}H^3$) Gewichtsverhältnissen, so findet im Dunklen keine sichtbare Veränderung statt, auch nicht, wenn man die Mischung erwärmt; setzt man aber das Gemisch dem Einfluss der directen Sonnenstrahlen aus, so beginnt sehr bald die Ausscheidung des Quecksilberchlorürs in Gestalt von kleinen perlmutterglänzenden Krystallplättchen ohne, wie es scheint, wenigstens in zweckmässiger Weise ganz vollendet werden zu können: denn als Uloth die Lösung von 27,1 Grammen Quecksilberchlorid (welche in obiger Weise nach Rechnung 23,55 Grammen Quecksilberchlorür geben müssten) mit der äquivalenten Menge von Oxalsäure (=6,3 Grammen) vermischt einen ganzen Tag lang den Sonnenstrahlen ausgesetzt hatte, waren davon doch nur erst 11,1 Grammen Quecksilberchlorür ausgeschieden worden; am folgenden Tage setzte die davon abgegossene Flüssigkeit nochmals 6,92 Grammen Hg^2Cl, zusammen also 18,02 Grammen, ab, und am dritten Tage erfolgte in der Sonne keine weitere Abscheidung mehr; wurden jedoch dann noch weitere 3 Grammen Oxalsäure zugefügt, so konnten daraus schliesslich noch 1,21 Grammen Quecksilberchlorür erzielt werden, woraus folgt, dass sich unter diesen Umständen auch bei einem reichlichen Ueberschuss an Oxalsäure von dem Quecksilberchlorid fast $^1/_5$ (genau 18,34 Procent) der Reduction widersetzt.

Wurden dagegen die 17,1 Grammen Quecksilberchlorid sogleich mit 9,3 Grammen Oxalsäure in Lösung der Sonne ausgesetzt und die Mischung dabei stets auf +50° warm erhalten, so zeigte sich der Reductionsprocess schon in 2 Tagen begrenzt und hatte er bis dahin 21,25 Grammen Quecksilberchlorür ausgeschieden. — In der Sonne an Wintertagen erfolgte die Reduction weit träger und unvollständiger.

In Folge dieser Erfahrungen unternimmt man die Operation jedenfalls am zweckmässigsten an sonnigen Sommertagen, sogleich mit einem Ueberschuss an Oxalsäure (100 HgCl mit 33 $\ddot{C}H^3$), aber ohne Unterstützung mit Wärme, denn wenn dadurch auch ein wenig mehr Quecksilberchlorür erhalten wird, so entspricht dieses Mehr doch nicht der Mühe, welche die zweitägige Erwärmung auf +50° erfordert, um so mehr, als aus dem im Filtrat noch vorhandenen Quecksilberchlorid mit Kalilauge das Hydrargyrum oxydatum rubrum via humida paratum (Jahresb. für 1862 S. 142) bereitet werden kann.

Das so erzeugte Quecksilberchlorür erwies sich nach völligem Auswaschen frei von Quecksilberchlorid und von Oxalsäure, und bildete nach dem Trocknen zusammengebackene, glänzende Platten,

worin unter einem Mikroscop kleine unregelmässige und zu drusenartigen Gruppen vereinigte scharfe Krystalle zu erkennen waren. In der medicinischen Wirkung soll dasselbe nach Uloth mit dem gesetzlich durch Sublimation dargestellten Präparat völlig übereinstimmen, und soll es sich auch eben so leicht, wie dieses dispensiren lassen, wenn man es vor dem Trocknen als Brei noch einige Zeit tüchtig in einem Mörser verreibt.

Dass das so erzielte Präparat wirklich Quecksilberchlorür ist, kann gewiss nicht in Zweifel gezogen werden, worauf sich aber die angegebene gleiche Wirkung stützt, ist nicht hinzugefügt worden, und ist Ref. daher, gleichwie Hager (Jahresb. für 1870 S. 330), auch jetzt noch der Ansicht, dass nur der gesetzlich sublimirte Calomel medicinisch angewandt werden dürfe.

Prof. Oldberg in Washington (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 154) erklärt die Bereitung des Quecksilberchlorürs nach der ursprünglichen und auch jetzt noch fast allgemein gesetzlichen Methode aus Quecksilberchlorid und metallischem Quecksilber für so mühsam, dass es wohl an der Zeit sey, sie durch eine andere zu ersetzen, und ist er dabei der Ansicht, dass nach seinen Erfahrungen in der Fällung einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul durch Salzsäure schon lange eine so vorzügliche Bereitungsweise vorliege, dass er sie zu empfehlen nicht zweifelhaft bleiben könne.

Oldberg beschreibt dann diese Bereitungsweise ganz speciell von der Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure an bis zum fertigen Präparat, macht namentlich auch darauf entschieden aufmerksam, dass die Quecksilberoxydullösung so viel freie Salpetersäure enthalten müsse, um ohne Fällung von basischem Salz stark mit Wasser verdünnt werden zu können, dass man ferner die Quecksilberlösung in die Salzsäure, und nicht diese in jene, giessen müsse, um eine Beimischung von basischem salpetersaurem Quecksilberoxydul zu verhindern etc. etc. Ref. glaubt alles dieses für uns als bekannt voraussetzen zu dürfen, ist aber entschieden der Ansicht, dass ein so hergestelltes Quecksilberchlorür in Apotheken nur dann dispensirt werden dürfe, wenn Aerzte bestimmt dem Namen ein „via humida paratum" hinzugefügt haben (vrgl. den vorhergehenden Artikel).

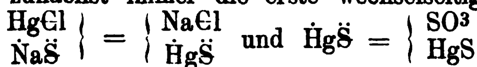
Cummings (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 347) hat ferner das Verhalten des *Quecksilberchlorürs* gegen *Chlorammonium* und *Chlornatrium* untersucht. Mialhe etc. haben nämlich behauptet, dass diese Haloidsalze gleichwie auch *Chlorkalium* metallisches Quecksilber aus dem Chlorür abschieden, um mit dem übrigen Quecksilberchlorid ein gelöstes Doppelsalz hervorzubringen. Diese Umsetzung hat nun Cummings gleichwie schon Gardener nicht so bedeutungsvoll gefunden, wie man allgemein angenommen zu haben scheint. Sie findet wohl statt, aber nicht in der Kälte und auch noch nicht in der Wärme des lebenden thierischen Körpers. Er übergoss nämlich ein Gemisch von 10 Gran Quecksilberchlorür und 20 Gran Chlorammonium mit 1 Unze Wasser und

setzte die Mischung 3 Tage lang einer Wasserbadwärme von etwa 21° C. aus, aber es hatte dann noch keine Wechselwirkung stattgefunden, und ging dieselbe auch durchaus nicht vor sich, wenn er die Temperatur auf 26°,67 und nach Zusatz von 20 Tropfen Salzsäure 3 Stunden lang auf 32° C. erhöhte. Erst wenn Cummings die Mischung 4 Stunden lang bei +48° erhitzt hatte, war nur eine Spur Sublimat gebildet worden, selbst nach 6stündiger Erhitzung bei +43° betrug die aus den 10 Gran Quecksilberchlorür erzeugte Menge von Quecksilberchlorid nur erst $^7/_8$ Gran.

Chlornatrium wirkt auf das Quecksilberchlorür noch träger und erst in höherer Temperatur, so dass es bei +43° noch keinen Einfluss darauf zeigte, aber nach 12stündigem Erhitzen bei +49° war dadurch eine geringe Menge von Quecksilberchlorid erzeugt worden. Ein Zusatz von Salzsäure scheint übrigens die Erzeugung desselben zu befördern.

Blosse Salzsäure wirkt auf das Quecksilberchlorür in niederen Temperaturen nicht ein, aber bei +49° erzeugt sie daraus Quecksilberchlorid ungefähr eben so langsam und geringfügig wie obige Haloidsalze. Und dass Königswasser das Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid verwandelt, ist längst bekannt, aber Cummings hat gefunden, dass eine Erwärmung bis zu +43° die Verwandlung nicht beschleunigt.

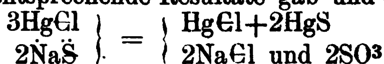
Chloretum hydrargyricum. Veranlasst durch die S. 226 beim Chlorbarium mitgetheilte Beobachtung, dass nämlich eine Lösung von *Quecksilberchlorid* durch unterschwefligsaures Natron gefällt wird, hat Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XX, 251) den Niederschlag, der wohl schon lange bekannt, aber noch nicht auf seine wahre Natur untersucht worden war, dargestellt und dann bei Analysen desselben gefunden, dass er je nach den Atomverhältnissen, in welchen man die beiden Salze auf einander wirken lässt, eine sehr verschiedene Beschaffenheit haben kann, dass aber in allen Fällen zunächst immer die erste wechselseitige Reaction nach



$$\left.\begin{matrix} HgCl \\ \dot{Na}\ddot{S} \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} NaCl \\ \dot{Hg}\ddot{S} \end{matrix}\right. \text{ und } \dot{Hg}\ddot{S} = \left\{\begin{matrix} SO^3 \\ HgS \end{matrix}\right.$$

einfach darin besteht, dass sie sich in Chlornatrium und in unterschwefligsaures Quecksilberoxyd umsetzen, welches letztere darauf sofort in freie Schwefelsäure und in Schwefelquecksilber zerfällt. Ist dann das unterschwefligsaure Natron in grösserer Menge vorhanden, als 1 Atom gegen 1 Atom Quecksilberchlorid entspricht, so erzeugt damit die Schwefelsäure schwefelsaures Natron und freie unterschweflige Säure, welche sich nun in schweflige Säure und in abgeschiedenen Schwefel spaltet, der sich dem Niederschlage beimengt; ist dagegen das Quecksilberchlorid im Ueberschuss vorhanden, so tritt dieses mit dem gleich anfangs gebildeten Schwefelquecksilber in je nach den Umständen und Verhältnissen zu ungleichen Atomen in Verbindung, wenigstens hat Wittstein zwei solcher Verbindungen, HgCl+2HgS und HgCl+3HgS, scharf begrenzt und ohne beigemengten Schwefel dargestellt.

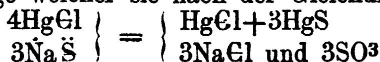
Die Verbindung HgȻl+2HgS bekam **Wittstein**, als er die Lösung von 2 Atomen Quecksilberchlorid mit der Lösung von 1 Atom unterschwefligsaurem Natron vermischte; es zeigte sich anfangs nur eine gelbliche Opalisirung, darauf eine gelbliche Trübung und erst nach längerer Zeit erzeugte sich eine sehr trübe, weisse und wie Kuhmilch aussehende Flüssigkeit, woraus der entstandene Niederschlag erst nach 5tägiger Ruhe und gelinder Erwärmung abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und analysirt werden konnte, wobei er der Formel entsprechende Resultate gab und somit nach der Gleichung



$$\left.\begin{matrix}3\text{HgȻl}\\ 2\dot{\text{N}}\text{a}\ddot{\text{S}}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{HgȻl}+2\text{HgS}\\ 2\text{NaȻl und }2\text{SO}^3\end{matrix}\right.$$

gerade auf entstanden seyn musste. Er hat also dieselbe Zusammensetzung wie der Körper, welchen H. **Rose** schon früher durch Fällen einer Lösung von Quecksilberchlorid mit wenig Schwefelwasserstoff erhielt.

Die zweite Verbindung =HgȻl+3HgS erzielte **Wittstein** durch Vermischen der Lösung von ebenfalls 2 Atomen Quecksilberchlorid mit der Lösung von 1 Atom unterschwefligsaurem Natron, wobei aber offenbar nicht ganz dieselben Umstände befolgt zu seyn scheinen, da die dieses Mal daraus sich erzeugende und im Ansehen etc. sonst fast gleich erscheinende Ausscheidung erst nach mehrwöchentlichem Stehen abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und analysirt werden konnte, wobei sie der Formel entsprechende Resultate gab, zufolge welcher sie nach der Gleichung



$$\left.\begin{matrix}4\text{HgȻl}\\ 3\dot{\text{N}}\text{a}\ddot{\text{S}}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{HgȻl}+3\text{HgS}\\ 3\text{NaȻl und }3\text{SO}^3\end{matrix}\right.$$

entstanden erscheint. — Als **Wittstein** dagegen die Lösungen gleicher Atome von Quecksilberchlorid und unterschwefligsaurem Natron vermischte, entstand sogleich ein reichlicher hellgelber Niederschlag, der bald dunkler wurde und am folgenden Tage dunkel graubraun erschien, und welcher bei der Analyse das Quecksilber, Chlor und den Schwefel in einem solchen Atomverhältniss ergab, dass sie mit 4HgȻl+6HgS und 5S übereinstimmen und daher jedenfalls ein auch freien Schwefel enthaltendes Gemenge ausweisen, welches, wie oben schon erörtert wurde, durch überschüssiges unterschwefligsaures Natron erzeugt wurde. Wurde endlich die relative Menge von unterschwefligsaurem Natron noch weiter und zwar auf 2 Atome gegen 1 Atom Quecksilberchlorid vermehrt, so erzeugte sich ein gelblicher Niederschlag, welcher rasch graugelb und zuletzt, namentlich beim Erwärmen selbst braunschwarz wurde, und welcher nach längerem Digeriren fast nur Schwefelquecksilber war, und nur wenig Quecksilberchlorid enthielt.

Hydrargyro-Natrium chloratum. Das *Natrium-Quecksilberchlorid* scheint zufolge der im vorigen Jahresberichte S. 328 nach **Müller** und **Stern** mitgetheilten Beobachtungen grosse Aussicht auf eine allgemeine und dauernde medicinische Verwendung zu haben, und wird dasselbe bereits in der Fabrik von **Schering** (Archiv der Pharmac. CXCVI, 250) dargestellt, und zwar in schönen

durchsichtigen sechsseitigen Prismen, welche der Formel NaCl+2HgCl+4HO entsprechen, sich leicht in Wasser lösen und Eiweiss nicht fällen sollen.

Hiergegen remonstrirt Müller (Archiv der Pharmac. CXCVII, 218) dahin gehend, dass es sich hier nicht um eine rein chemische Verbindung handle, wie sie Schering bereite und für die von ihm ermittelte und von Dr. Stern, Förster etc. als zweckmässig erkannte Mischung offerire, sondern um diese in der Art, dass dem Quecksilberchlorid ausser der sich damit chemisch verbindenden Quantität von Chlornatrium noch so viel mehr von demselben genau beigemengt wird, dass sie eine Lösung von Eiweiss nicht fälle, und dass sie auch zweckmässig als Arzneimittel administrirt werden könne. Müller bezog von Schering das von demselben fabricirte reine Doppelsalz, welches nach obiger Formel auf etwa $4^2/_3$ Gewichtstheile Quecksilberchlorid nur 1 Gewichtstheil Chlornatrium enthält, und fand, dass die Lösung desselben, Schering's Angabe entgegen, Eiweiss sofort fällt, und dass man also mit demselben die ermittelten Heilzwecke ganz verfehlen würde.

Müller fand ferner, dass man, wenn eine Lösung von Eiweiss nicht gefällt werden soll, mindestens 10 Gewichtstheile Chlornatrium auf 1 Gewichtstheil Quecksilberchlorid anwenden muss, dass aber auch diese Menge nur dann genügt, wenn man die Mischung in etwa der 10fachen Menge Wasser löst, dagegen nicht, wenn man die Lösung mit Wasser weiter verdünnt, wodurch sie die Eigenschaft, Eiweiss zu fällen, wieder bekommt, dagegen auch bei sehr starker Verdünnung aufs Neue verliert, wenn man auf allemal 1 Theil Quecksilberchlorid 100 Theile Chlornatrium anwendet

Die in dem Allerheiligen Hospital zu Breslau mit bestem Erfolge angewandte Form dieses Präparats wird daher erhalten, wenn man allemal 1 Gewichtstheil Quecksilberchlorid und 100 Gewichtstheile Chlornatrium zusammen in Wasser löst und die Lösung zur Trockne verdunstet. Beim Verordnen von Seiten der Aerzte werden davon 6 Grammen in 180 Grammen Wasser gelöst und von dieser Lösung muss der Patient 2stündlich 1 Esslöffel voll nehmen, so dass er pro die nur 0,03 Grammen Quecksilberchlorid bekommt.

Das Quecksilberchlorid wird sich dabei mit einer der Formel NaCl+2HgCl entsprechenden Menge von Chlornatrium chemisch verbinden und dieses Doppelsalz mit dem vielen überschüssigen Chlornatrium nur mechanisch mischen, in Folge dessen das Doppelsalz etwa 1,218 Procent von der Mischung ausmacht.

Ein so einfaches Präparat dürfte sich aber wohl ein jeder Apotheker selbst bereiten, und hat jeder Apotheker und Arzt davon Acht zu nehmen, dass das von Schering offerirte reine Doppelsalz die Stelle desselben nicht vertreten kann.

Argentum. Silber.

Bekanntlich ist man bei der Prüfung des *Silbers* auf einen Gehalt an Quecksilber und dessen quantitativer Bestimmung da-

durch auf Schwierigkeit gestossen dass, wenn man das Metall in Salpetersäure auflöst und das Silber durch Chlornatrium ausfällt, mit dem Chlorsilber immer auch Quecksilber mit niedergerissen wird, selbst wenn man dafür sorgte, dass das Quecksilber in der Lösung sicher bis zu Oxyd oxydirt worden war, in Folge dessen das Chlorsilber mehr beträgt, als dem Silbergehalt entspricht, und wegen des Gehalts an Quecksilber sich am Lichte entweder nur langsam oder gar nicht schwärzt.

Diese Beobachtung von Gay-Lussac ist nachher mehrseitig völlig richtig befunden, namentlich 1845 von Levol, welcher fand dass, wenn man die Lösung in Salpetersäure mit Ammoniakliquor sättigt, dann Essigsäure im Ueberschuss und nun erst das Chlornatrium zufügt, kein Quecksilber mit dem Chlorsilber ausgefällt werde, und zwar aus dem Grunde, weil sich ein Doppelsalz von salpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Quecksilberoxyd erzeuge, auf welches Chlornatrium nicht wirke.

Debray (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. XII, 23) hat nun Levol's Angaben experimentell geprüft, die Erklärung nicht und die Thatsache nur dann richtig befunden, wenn der Gehalt an Quecksilber ein geringer ist, und hält er daher das Verfahren von Dumas stets viel sicherer, zufolge dessen man das Quecksilber von einer gewogenen Portion des Silbers pyrochemisch zu entfernen sucht, was durch ein viertelstündiges Glühen unter einer Muffel in einem Kohlentiegel vollendet werden kann. (Hat man Lösungen beider Metalle zu scheiden, so müssen sie daraus zu dieser Art von Scheidung natürlich erst irgendwie reducirt werden.)

Argentum oxydatum. Die dem *Silberoxyd* schon 1826 von Fischer beigelegte alkalische Reaction ist von Vogel (Buchn. N. Repert. XX, 93) einmal wieder geprüft und richtig befunden worden. Derselbe versetzte eine bekanntlich schwach sauer reagirende Lösung von krystallisirtem salpetersaurem Silberoxyd mit nur so viel Kalkwasser, dass die Flüssigkeit noch bestimmt sauer reagirend blieb und mithin nicht alles Silberoxyd ausgefällt worden war, wusch dasselbe völlig aus und legte das noch feuchte Oxyd theils auf geröthetes Lackmuspapier, welches dadurch deutlich blau wurde, und theils auf empfindliches Curcumapapier, welches dadurch braun wurde. Die so nun sicher nachgewiesene alkalische Reaction des Silberoxyds beruht auf der schon lange bekannten sehr geringen Löslichkeit desselben in Wasser. Daneben hat Vogel nachgewiesen, dass das *krystallisirte salpetersaure Silberoxyd* in Wasser aufgelöst zwar bestimmt sauer reagirt, dagegen aber nach dem Schmelzen zu

Argentum nitricum fusum nicht völlig neutral, wie meist angegeben wird, sondern sehr schwach alkalisch, namentlich dann deutlich erkennbar, wenn man ein Stück Höllenstein auf feuchtes geröthetes Lackmuspapier legt, wie solches Vogel an mehreren Höllensteinproben des Handels ebenfalls fand. Da er endlich fand, dass eine bestimmt sauer reagirende Lösung von krystallisirtem

salpetersaurem Silberoxyd in Wasser eine alkalische Reaction annimmt, wenn man sie mit Silberfolie oder mit Silberoxyd kocht, so sucht sich Vogel die alkalische Reaction aus der Erzeugung eines löslichen basischen Salzes beim Schmelzen zu erklären.

Aurum. Gold.

Aurum metallicum. Im vorigen Jahresberichte S. 334 ist mitgetheilt worden, wie man nach Prat das *metallische Gold* leicht in Gestalt einer zusammenhängenden schwammigen Masse erhalten kann. Derselbe hat nun (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XII, 97) weitere Versuche damit ausgeführt und daraus

Goldchlorür,
Goldjodür,
Goldsesquijodür,
Ein Goldoxyd $= Au^2O^2$ und
Ein Goldoxyd $= Au^2O^3$

dargestellt, und sind die beiden letzteren folglich neue Körper. Als nicht officinell muss ich hier noch darauf hinweisen.

C. Pharmacie organischer Körper.

1. Pflanzensäuren.

Acetum pyrolignosum. In den Jahresberichten für 1853 S. 104 und für 1854 S. 134 ist mitgetheilt worden, wie Pettenkofer & Pauli in dem rohen *Holzessig* einen Gehalt von etwa 2 Procent Pyrogallussäure entdeckt hatten, die sie dann bald nachher für *Brenzcatechusäure* erklärten, welche Berichtigung nun auch durch Hoppe-Seyler (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin IV, 15) bestätigt erscheint, und zwar bei Versuchen, um zu erfahren, woraus und wie dieselbe erzeugt wird, und da hat es sich nun herausgestellt, dass sie unter gleich zu erwähnenden Umständen sowohl aus Zellstoff als auch, wiewohl spärlicher, aus Stärke, Rohrzucker und Milchzucker (also wohl aus allen den sogenannten Kohlehydraten) neben den anderen Producten des Holzessigs hervorgeht. Unter diesen Producten fand er auch *Ameisensäure* und muss daher dieselbe nunmehro auch den Bestandtheilen des Holzessigs zugelegt werden.

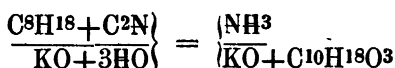
Wurde reines schwedisches Filtrirpapier in einem Strom von Kohlensäure allmälig bis auf +210° erhitzt, so bräunte sich dasselbe nur sehr langsam, gab Wasser und wenig Ameisensäure, aber keine Brenzcatechusäure ab. Wurde dagegen das Papier mit Wasser in eine Glasröhre eingeschmolzen und diese im Oelbade 4 bis 6 Stunden lang auf nur +200° erhitzt, so bräunte es sich sehr

stark, es wurde eine gelbe Flüssigkeit erzeugt, worin neben andern Producten die Brenzcatechusäure und ziemlich viel Ameisensäure erkannt werden konnten.

Hoppe-Seyler glaubt, dass durch eine weitere Verfolgung des Processes mehrere Tagesfragen zur Aufklärung gebracht werden könnten, so namentlich die wahre chemische Constitution der Kohlehydrate, die Humusbildung aus denselben, die Verdauung des Zellstoffs im Organismus etc.

Acidum valerianicum. Im Jahresberichte für 1870 S. 338 ist angegeben worden, wie Erlenmeyer & Hell noch bestimmter, als Stalmann und Pedler nachgewiesen haben, dass die aus verschiedenen Quellen herstammende *Valeriansäure* zwei isomerischen oder wahrscheinlicher metamerischen Modificationen entspricht, und habe ich davon bestimmt die bezeichnet, welche zu den Prüfungen der medicinischen Wirkungen gedient hat und welche daher allein nur in Apotheken dispensirt werden darf (vgl. weiter unten den Art. „einatomige Alkohole“). Lieben & Rossi (Annal. der Chemie und Pharmac, CL. IX, 58) haben nun noch eine dritte Modification dieser Säure künstlich dargestellt, welche daher ebenfalls nicht medicinisch angewendet werden darf, wenn sie auch billiger und bequemer hergestellt werden könnte, wie die eigentlich officinelle Form, und werde ich deshalb hier über ihre Erzeugung und Verschiedenheit von der officinellen Säure nur kurz referiren.

Zur Erzeugung dient das schon lange bekannte *Butylcyanür* (Valeronitril) $= C^{10}H^{18}N$ oder $C^{8}H^{18}+C^{2}N$. Dasselbe wird in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit einer angemessenen Menge von Kalilauge gekocht, wobei es sich in der schon im Jahresberichte für 1848 S. 122 erörterten Weise mit dem Kali nach der Gleichung



$$\left.\frac{C^{8}H^{18}+C^{2}N}{KO+3HO}\right\} = \left\{\frac{NH^{3}}{KO+C^{10}H^{18}O^{3}}\right.$$

ganz einfach in Ammoniak und in valeriansaures Kali umsetzt. Das Kochen wird dann mit mehrere Male wieder zugefügtem Wasser fortgesetzt, bis der Alkohol und das erzeugte Ammoniak völlig ausgetrieben worden sind, und aus dem rückständigen Liquidum mit Schwefelsäure die Valeriansäure abdestillirt.

Da hier bei der Erzeugung des angewandten Butylcyanürs von dem normalen Butyl-Alkohols (S. weiter unten) ausgegangen wurde, so konnte dabei auch nur die

Normale Valeriansäure $= HO+C^{10}H^{18}O^{3}$ erhalten werden, als welche sie sich auch durch ihre, von den bekannten beiden Säure-Modificationen abweichenden Eigenschaften erwies.

Die normale Valeriansäure riecht mehr der Buttersäure ähnlich als wie der optisch inactiven (officinellen) Valeriansäure, wird bei —16° wohl dickflüssiger, aber nicht fest, siedet zwischen +184 bis 185° (die optisch inactive bei +175° und die optisch active bei 170°) hat 0,9415 spec. Gewicht bei +20°, und bedarf ihr 27

faches Volum Wasser zur völligen Lösung, während sie selbst umgekehrt $^1/_{10}$ ihres Volums Wasser bei $+16^\circ$ aufzulösen vermag.

Mit Baryt, Kalk, Manganoxyd, Kupferoxyd und Zinkoxyd bildet die normale Valeriansäure krystallisirende Salze, aber mit Natron konnte daraus nur ein amorphes und leicht lösliches Salz erhalten werden.

Diese normale Valeriansäure haben Lieben & Rossi auch angewandt, um damit eine neue Form des Amyl-Alkohols, den eigentlich primären oder normalen Amyl-Alkohol darzustellen, worüber ein Mehreres weiter unten beim „Amyl-Alkohol" vorkommen wird.

Acidum benzoicum. In dem übermangansaurem Kali scheint Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 314) ein einfaches Mittel erkannt zu haben, um die nur officinelle *Benzoesäure* aus der Benzoë von der zu unterscheiden, welche aus der Hippursäure des Harns der Grasfresser erzielt werden kann, und welche nach dem Jahresbericht für 1870 S. 340 auch so massenhaft fabricirt wird, dass ihre Substituirung dafür wohl nicht selten vorkommen dürfte. Die unterscheidende Prüfung mit diesem Reagens setzt aber voraus, dass die Benzoesäure aus Hippursäure keine *gelbliche* sublimirte ist. Anderseits dürfte es dabei auch wesentlich darauf ankommen, ob man die Benzoesäure aus der Benzoe auf nassem Wege *rein* oder durch Sublimation mit verschiedenen flüchtigen Körpern (ätherischem Oel, Benzin, Benzon etc.) gemengt und daher stark riechend dargestellt hat, in welcher letztern Form man sie nach neueren Forderungen nur allein medicinisch verwenden soll. Hager hat sich nicht bestimmt darüber ausgesprochen, sondern er redet nur von *reiner* Harzbenzoësäure und müssen wir hier also bis auf Weiteres die aus dem Harz auf nassem Wege dargestellte reine Säure verstehen.

Bekanntlich ist die Hippursäure eine Combination von Benzoesäure mit einem stickstoffhaltigen Complex, der sich durch den Einfluss von Salzsäure etc. davon abspaltet und dabei mit Wasser in Glycocoll übergeht, und besteht folglich, wenn die Abspaltung nicht vollendet ist, wie solches wohl meistens bei Operationen im Grossen der Fall seyn dürfte, eine schöne Prüfung in der Entwickelung von Ammoniak, wenn man die noch unveränderte Hippursäure enthaltende Benzoesäure mit überschüssigem festen Kalihydrat in einer Proberöhre stark zusammenschmilzt, mit welcher Prüfung man jedoch zu keinen Resultat kommt wenn die Hippursäure vollkommen gespalten worden ist.

In sofern Chemiker gefunden haben, dass die Salze der Benzoësäure aus Hippursäure eine andere Löslichkeit in Wasser und Alkohol besitzen, wie die mit der Benzoesäure aus Harz, und jene auch ein anderes Verhalten gegen übermangansaures Kali wie diese zeigt, folgert Hager ganz richtig, dass beide Säuren auch als Heilmittel wohl nicht gleich gehalten werden dürften. Die Bereitung der Salze und deren Beurtheilung ist aber offenbar etwas weitläufig

und jedenfalls unsicher, während die Prüfung mit dem übermangansauren Kali eben so einfach wie sicherer erscheint.

Diese Prüfung besteht nun darin, dass man 0,15 Grammen der zu prüfenden Säure in einer Proberöre mit 6 bis 8 Cub. Centim. Wasser übergiesst, damit durchschüttelt und nun so viel von einer Lösung des übermangansauren Kalis zufügt, dass die Flüssigkeit gesättigt *violett* erscheint, aber noch durchsichtig ist. Hat man nun reine Benzoesäure aus der Benzoe, so hat sich nach Verlauf von 5 Minuten die violette Farbe nicht verändert und verändert sie sich auch nicht, wenn man die Mischung auf +50 bis 60° erhitzt, während bei der Benzoesäure aus Hippursäure die violette Farbe wenigstens innerhalb 5 Minuten in *Himbeerroth* übergeht. — Uebergiesst man ferner 0,15 Grammen der zu prüfenden Säure mit 5 bis 6 Cub-Centim. Wasser, färbt wie vorhin mit übermangansaurem Kali violett, und setzt nun 3 Cub.-Centim. Kalilauge zu, so bleibt die Mischung von der Benzoesäure aus der Benzoe wenigstens 4 Minuten lang unverändert; kocht man aber dieselbe einige Minuten lang, so erzeugt sich mit der Benzoesäure aus der Benzoe eine *grüne* und mit der Benzoesäure aus Hippursäure eine nur *gelbliche* und selbst *farblose* Flüssigkeit unter Ausscheidung von braunem Manganoxyd.

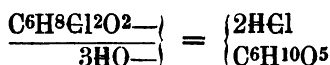
Das hier angeführte Verhalten zeigte die käufliche Benzoesäure aus Hippursäure nicht allein direct, sondern auch, wenn Hager diese Säure an Kalk und an Bleioxyd gebunden und aus den Salzen mit diesen Basen durch Säuren wieder abgeschieden hatte, selbst auch, wenn sie dann noch sublimirt worden war. Das Verhalten scheint ihr also wesentlich anzugehören und sie von der aus der Benzoe deutlich zu unterscheiden.

Acidum lacticum. Die *Milchsäure* kann, wie Hoppe-Seyler (Berichte der deutsch. chem. Ges. zu Berlin IV, 346) gefunden hat, auch ohne Gährung hervorgebracht werden, nämlich wenn man z. B. 1 Pfund Traubenzucker mit $1^1/_3$ Pfund Natronlauge von 1,34 spec. Gew. und 1 Pfund Wasser übergiesst und auf einem Wasserbade damit erwärmt. Bei etwa +96° tritt eine sehr heftige Reaction ohne Entwickelung von Gas ein (daher man zweckmässig nicht zu grosse Mengen auf einmal in Arbeit nimmt), die Temperatur steigt über +116°, die Flüssigkeit geräth in starkes Sieden und nimmt einen nicht unangenehmen Geruch an. Wird die Flüssigkeit nach beendigter Reaction mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Neutralisirung des angewandten Natrons versetzt und nun mit Aether ausgeschüttelt, so nimmt dieser daraus die Milchsäure auf mit wenig Brenzcatechusäure und schmierigen Zersetzungsproducten. Man schüttelt dann den Aether mit Wasser und kohlensaurem Baryt, verwandelt das erzeugte milchsaure Barytsalz mit Zinkvitriol in milchsaures Zinkoxyd, reinigt dieses durch Umkrystallisiren etc.

Der Zucker liefert in dieser Art 10 bis 20 Procent Milchsäure, also viel weniger, wie durch Gährung, aber da sich hierbei keine

flüchtigen fetten Säuren erzeugen und daher die Milchsäure leichter rein und in viel kürzerer Zeit gewonnen werden kann, so dürfte man von dieser Erzeugungsweise der Milchsäure vielleicht auch practische Anwendung machen können, zumal wenn es gelingen sollte, durch zu ermittelnde Abänderungen in den Operationen eine grössere Menge von der Säure zu erzeugen. — Eben so gut, wie Traubenzucker, kann auch Rohrzucker und Milchzucker dazu angewandt werden, die jedoch wegen ihres höheren Preises sich nicht für die Praxis eignen.

Nach Linnemann & Zotta (Annal. der Chem. und Pharmac. CLIX, 247) setzt sich ferner das Bichloraceton = $C^6H^8Cl^2O^2$ mit Wasser, wenn man es mit der 20fachen Volummenge von demselben einer mehrstündigen Temperatur von +200° aussetzt, nach der Gleichung



$$\frac{C^6H^8Cl^2O^2-}{3HO-}\Big\} = \Big\{\begin{matrix}2HCl\\ C^6H^{10}O^5\end{matrix}$$

vollständig in Salzsäure und in *Milchsäure* um, wozu aber jene Temperatur für etwa 1 Gramm des Bichloracetons 6 Stunden lang unterhalten werden muss, aus welchem Gruude diese Herstellungsweise der Milchsäure, welche übrigens die medicinisch anwendbare sogenannte Gährungs-Milchsäure (Jahresb. für 1866 S. 249) ist, schon nicht practisch genannt werden kann, wiewohl das Aceton bekanntlich leicht und billig darzustellen ist und dasselbe auch leicht in das Bichloraceton zu verwandeln steht.

Acidum citricum. Die Prüfung der *Citronensäure* auf Weinsäure ist einmal wieder von Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 321) bearbeitet worden. Hierbei sind zweierlei Fälle zu berücksichtigen: Der *eine* tritt ein, wenn man beide Säuren aus einer gemeinschaftlichen Lösung hat anschiessen lassen, in Folge dessen die Krystalle theils Weinsäure, theils Citronensäure und theils ein Gemenge von beiden Säuren sind, und der *andere* ist wohl der gewöhnlichste, nämlich dass man die fertigen Krystalle von beiden Säuren mit einander vermischt. Hager hat nun zwei Methoden zur Ermittelung angegeben.

Die *eine* davon hat dieselbe Bedeutung, wie die von Spiller und von Barbott (Jahresb. für 1858 S. 140), nur ist sie in der Ausführung etwas abgeändert und dadurch weitreichender: Man löst demnach 4 Grammen festes Kalihydrat in 60 Grammen Wasser, fügt 25 Grammen eines 90procentigen Weingeists hinzu, giesst die Mischung auf ein oder zwei flachbodige Glasschälchen, so dass sie darin nur eine Höhe von 0,6 Centimeter hat, lässt vorsichtig einzelne grössere und kleinere Krystalle von der zu prüfenden Säure so hineinfallen, dass sie 3 bis 5 Centimeter von einander entfernt zu liegen kommen und stellt das oder die Schälchen an einen *völlig ruhigen* Ort. Nach wenigen Minuten erscheinen die Krystalle der Citronensäure noch völlig klar, die der Weinsäure dagegen schon weisslich trübe und nach 2 bis 3 Stunden sind die Krystalle der Citronensäure völlig oder grösstentheils aufgelöst, an

ihrer Stelle ein kleines weisses, zartes und staubähnliches Fleckchen zurücklassend, während sich dann von den Krystallen der Weinsäure nur wenig aufgelöst hat, dieselben nur weisslich trübe, von einem Barte weisslicher und spiessiger Krystallchen eingefasst und von einem Haufwerk kleiner an einander liegender Krystallgruppen oder einer dünnen, jedoch breiten Krystallschicht umgeben sind (was alles von der Bildung von Weinstein bedingt ist).

Die *zweite* Methode besteht darin, dass man eine verdünnte und durchsichtige Lösung von übermangansaurem Kali mit einer Lösung von festem Kalihydrat stark alkalisch macht, die Flüssigkeit auf ein weisses flachbodiges Porcellanschälchen zu einer 0,5 Centimeter hohen Schicht ausgiesst, in Entfernungen von 4 bis 5 Centimeter Krystalle von der zu prüfenden Säure einfallen lässt, so dass diese bis in die Oberfläche der Flüssigkeit hinaufreichen oder ein wenig daraus hervorragen, und nun die Vorrichtung völlig ruhig stellt. Nach 1 bis 2 Stunden finden sich dann an der Stelle der Weinsäure-Krystalle gelbe oder farblose Flecke, und sind die Krystalle selten ganz in Lösung übergegangen, während die Flüssigkeit da, wo die Krystalle von Citronensäure lagen, eine grüne Farbe mit einem Stich in's Bläuliche oder Violette zeigt, und die Krystalle, wenn sie nicht zu gross waren, völlig aufgelöst worden sind.

Die erste Prüfungsweise ist die sicherste und beste. Der bei derselben angeführte weisse Fleck von der Citronensäure rührt wahrscheinlich von Kalk her, und er zeigt sich constant bei der käuflichen Citronensäure, aber nicht bei einer chemisch reinen Säure.

Acidum gallotannicum. Bekanntlich war es bisher noch in keiner Weise gelungen, die chemische Constitution und das Atomgewicht der *Gallusgerbsäure* völlig sicher aufzuklären und festzustellen, weil man nicht im Stande war, sie vollkommen von ihren Begleitern zu befreien. Es ist nun aber Schiff (Berichte der deutsch. chem. Ges. zu Berlin IV, 231) endlich geglückt, darüber endgültig zu entscheiden, und zwar auf dem schon von Löwe (Jahresb. für 1867 S. 274 und für 1868 S. 281) ohne klare Resultate eingeschlagenen indirecten Wege, nämlich durch Reduction der leicht rein herstellbaren *Gallussäure* $= C^{14}H^{12}O^{10}$ zu der Gallusgerbsäure, welche bekanntlich umgekehrt so leicht durch mehrere Veranlassungen in Gallussäure übergeht.

Während Löwe diese Reduction durch Salpetersaures Silberoxyd zu erreichen suchte und dabei einen in den Reactionen mit der Gallusgerbsäure mehr oder weniger übereinstimmenden Körper und Ellagsäure bekam, die er als Oxydationsproducte ansah, behandelte Schiff die Gallussäure mit Phosphoroxychlorid $= PCl^3O^2$ und er bekam sie dadurch ohne andere Producte völlig in Gallusgerbsäure verwandelt, auf folgende Weise:

Die reine bei $+110°$ getrocknete Gallussäure wird mit dem Phosphoroxychlorid zu einer gleichförmigen Emulsion angerieben,

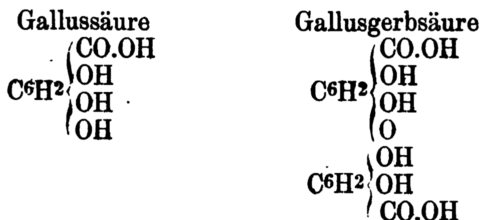
diese zuerst auf einem Wasserbade bei +100° und dann im Oelbade bei +120° erhitzt, bis die anfänglich reichliche Entwickelung von Salzsäuregas aufzuhören anfängt. Dann hat sich die Gallussäure in ein gelbes Pulver verwandelt, welches mit wasserfreiem Aether gewaschen, durch Trocknen von Aether befreit, in wenig Wasser gelöst und die Lösung ruhig gestellt wird. Nach etwa 12 Stunden findet man dann noch unverändert gebliebene Gallussäure in Krystallen angeschossen, von denen man die gelbrothe Flüssigkeit abgiesst. Versetzt man nun diese Flüssigkeit mit Kochsalz, so erstarrt sie und durch mehr Kochsalz scheidet sich eine zusammengesunkene harzig aussehende Masse ab, welche Gallusgerbsäure ist, die man zur weiteren Reinigung nach dem Abgiessen der Mutterlauge noch zwei Mal mit Kochsalzlösung abwäscht, dann in wenig absolutem Alkohol auflöst, die Lösung hierauf mit dem mehrfachen Volum davon versetzt, von ausgeschiedenem Kochsalz durch Filtration befreit und dann destillirend und verdunstend zur Trockne bringt.

Das dabei firnissartig zurückbleibende farblose oder nur wenig gefärbte Product zeigt sich dann im Geschmack, in seinen physikalischen Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnissen und sämmtlichen Reactionen mit der Gallusgerbsäure so völlig übereinstimmend, dass man über die Identität mit derselben durchaus nicht mehr im Zweifel bleiben kann, und hat Schiff zu einem weiteren Belege dafür dieselbe auch noch mit Salzsäure wieder in Gallussäure zurückgeführt und aus dieser wiederum in obiger Weise die Gallusgerbsäure regenerirt.

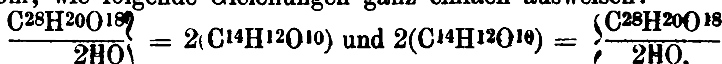
Auf diese Weise ist also die wahre Gallusgerbsäure zum ersten Male rein und frei von allen natürlichen Begleitern dargestellt worden. Bei 2 Analysen fand Schiff darin 51,7 und 52,3 Proc. Kohlenstoff und 3,8 und 4,1 Proc. Wasserstoff, wonach er dafür die Formel $C^{28}H^{20}O^{18}$ berechnet, welche theoretisch 52,22 Proc. Kohlenstoff und 3,10 Proc. Wasserstoff voraussetzt. Sie ist also offenbar aus 2 Atomen Gallussäure unter Austritt von 2 Atomen Wasser entstanden. Die bei +100° getrocknete Gallussäure $= C^{14}H^{12}O^{10}$ (krystallisirt bekanntlich $= C^{14}H^{12}O^{10} + 2HO$) muss demnach eben so, wie der Eisessig $= C^{4}H^{8}O^{4}$, die krystallisirte Benzoesäure $= C^{14}H^{12}O^{4}$ etc. noch 1 Atom abscheidbares Wasser enthalten, nach dessen Wegnahme die eigentlich wasserfreien Säuren (Gallussäure $= C^{14}H^{10}O^{9}$, Essigsäure $= C^{4}H^{6}O^{3}$, Benzoesäure $= C^{14}H^{10}O^{3}$ etc,) auftreten müssten. Nun aber nimmt man bekanntlich an, dass sich da, wo dieses geschieht, allemal 2 Atome der wasserfreien Säuren zu neuen Körpern combiniren, die man die Anhydride der Säuren nennt, und in dieser Art erklärt Schiff die Erzeugung der Gallusgerbsäure aus der Gallussäure, und die erstere daher für das Anhydrid der letztern, mithin für eine *Digallussäure* oder eine polymerische Form der wasserfreien Gallussäure mit verdoppelten Atomgewicht. Zu derselben Zusammensetzungsformel für die Gallusgerbsäure $= C^{28}H^{20}O^{18}$ war auch schon Hlasiwetz (Jahresb. für 1867 S. 275) gekommen, er hatte der-

selben aber eine andere Erklärung über die Natur der Säure angeschlossen, ohne genügende Beweise dafür vorzulegen.

Die Beziehungen zwischen Gallussäure und Gallusgerbsäure stellt Schiff mit sogenannten modernen Formeln in folgender Art auf:



Die Verwandlung der Gallusgerbsäure in Gallussäure besteht also einfach darin, dass 1 Atom der ersteren mit 2 Atome Wasser in 2 Atome der letzteren zerfällt, und die Regeneration der ersteren aus der letzteren in der Wegnahme des Wassers aus beiden Atomen durch Phosphoroxychlorid und Combination derselben zu nur einem Atom, wie folgende Gleichungen ganz einfach ausweisen:



$$\left.\frac{C^{28}H^{20}O^{18}}{2HO}\right\} = 2(C^{14}H^{12}O^{10}) \text{ und } 2(C^{14}H^{12}O^{10}) = \left\{\frac{C^{28}H^{20}O^{18}}{2HO},\right.$$

und während somit die Gallusgerbsäure mit der Formel $C^{28}H^{20}O^{18}$ und dem Atomgewicht 4028,16 ausgedrückt werden muss, würde der krystallisirten Gallussäure die Formel $\dot{H}^3 + C^{14}H^{10}O^9$ beigelegt werden müssen, wenn wir die modernen Ansichten nicht theilen, da das abscheidbare Wasser doch nicht dem Complex der eigentlichen Säure angehört, wie solches auch die Salze der Gallussäure ausweisen.

Es ist demnach nun factisch erwiesen, dass die Gallusgerbsäure kein Glucosid ist, wie solches seit Strecker's Arbeiten eben so oft angenommen, als angezweifelt worden ist. Aber damit will Schiff noch keineswegs in Abrede stellen, dass die Gallusgerbsäure in den Pflanzen, worin sie vorkomme, nicht in Gestalt eines leicht zersetzbaren Glucosids erzeugt worden seyn könne, von dem dann, sey es noch in der Pflanze oder bei der Isolirung daraus, der Zucker abgespaltet werde, worüber noch weitere Versuche entscheiden müssen.

Bei einer Fortsetzung seiner Versuche hat Schiff (an angef. O. S. 967) ferner gefunden, dass die Regeneration der Gallussäure zu Gallusgerbsäure auch durch *Arseniksäure* leicht und, wie es scheint, noch zweckmässiger bewirkt werden kann. Den Einfluss derselben auf die Gallussäure hatte schon Löwe (Jahresb. für 1868 S. 281) untersucht und dadurch Ellagsäure erhalten, die sich aber nach Schiff nur dann daraus unter Reduction der Arseniksäure zu arseniger Säure erzeugt, wenn man ein trocknes Gemisch von Gallussäure und Arseniksäure auf +120 bis 160° erhitzt. Kocht man dagegen eine Lösung der Gallussäure in Wasser oder Alkohol mit der Arseniksäure, so bildet sich keine Ellagsäure, sondern es

wird die Gallussäure in der vorhin angeführten Art einfach in Gallusgerbsäure umgewandelt, ohne dass sich die Arseniksäure dabei reducirt, und kann man nicht allein mit verhältnismässig nur geringen Mengen von der Arseniksäure die Umwandlung bewirken, sondern auch die erzeugte Gallusgerbsäure leichter rein erhalten.

Von den Verbindungen der Gallusgerbsäure mit Bleioxyd hat Schiff 2 erhalten, nämlich = $C^{28}H^{12}O^{16}+2PbO+4HO$, wenn man bei der Fällung die Gallusgerbsäure im Ueberschuss anwendet, und = $C^{28}H^{10}O^{15}+3PbO$, wenn bei der Fällung der Bleizucker im Ueberschuss hinzukommt.

Behandelt man die Gallusgerbsäure mit Schwefelsäure bei +70—80°, so verwandelt sie sich sehr leicht in

Rufigallussäure = $C^{28}H^{16}O^{16}$, welche nicht mehr den Character einer Säure besitzt und welche Schiff daher als wasserfreie Gallusgerbsäure (Digallussäure) betrachtet. In dieser Säure kann man 4 Aequivalente Wasserstoff gegen 4 Atome Acetyl (1 = $C^4H^6O^2$) auswechseln und dadurch eine *Tetracetylgerbsäure* = $C^{28}H^{12}(C^4H^6O^2)^4O^{16}$ darstellen, worüber das Weitere in der Abhandlung gelesen werden muss. — Die

Ellagsäure = $C^{28}H^{12}O^{16}$ betrachtet Schiff als eine wasserstoffärmere Gallusgerbsäure (Digallussäure) bei +210° getrocknet als wasserfrei = $C^{28}H^{12}O^{16}$ und bei +110° getrocknet als wasserhaltig = $C^{28}H^{12}O^{16}+2HO$. Eine Rückverwandlung in Gallusgerbsäure durch Einschieben von 4 Atomen Wasserstoff wollte ihm jedoch noch nicht gelingen.

Diese schöne Arbeit wird gewiss nicht verfehlen, die Erforschung der vielen andern Gerbsäuren wieder aufzunehmen, deren chemische Natur trotz aller Bestrebungen bisher noch ganz dunkel geblieben ist.

Die im vorigen Jahresberichte S. 344 von Hager mitgetheilte dunkle Färbung einer Arzneimischung von Gallusgerbsäure, Gummi arabicum und Natronbicarbonat ist von Haaxmann (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 p. 3) bei einer damit bereiteten Mischung ganz richtig befunden worden, und theilt er anschliessend eine von Robertson beobachtete *Graufärbung* einer von einem Arzte verordneten Mixtur von schwefelsaurem Chinin, Gallusgerbsäure, Gummi arabicum und Wasser mit, welche farblos dispensirt worden, aber bei den Patienten allmälig grau und trübe geworden war, worüber der Arzt dann Klage führte.

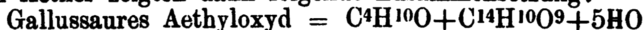
Ungeachtet die Mixtur wiederholt mit reinen Materialien dargestellt und dabei namentlich ein rein weisses Gummi arabicum in Stücken (also nicht im eisernen Mörser zerstossen) angewandt worden wor, nahm dieselbe doch allmälich eine graue Färbung und Trübung an, und ist daher Haaxmann der Ansicht, dass diese Veränderung einer Umsetzung der Gerbsäure durch das schwefelsaure Chinin unter dem Einfluss der atmosphärischen Luft zugeschrieben werden müsse, und findet er darin einen neuen Beweis, dass Aerzte am Krankenbette sich nicht über vermeintliche Fehler

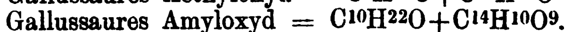
an. Arzneien aussprechen dürften, welche den Apotheker in Misskredit bringen könnten, sondern dass sie sich darüber erst an geeigneten Orten belehren lassen sollten.

Eine andere durch Veränderung der Gallusgerbsäure bedingte Färbung hat Robertson auch bei einer verordneten Arzneimischung von Gallusgerbsäure, Spiritus nitrico aethereus, Aether aceticus und Wasser beobachtet, indem sich dieselbe nach dem Zusatz des Spiritus nitrico aethereus sogleich dunkelbraun färbte.

Acidum gallitannicum. Um zu erfahren, ob die *Gallussäure* fähig sey, Säureäther mit Aetheroxyden zu bilden, woran bis jetzt noch gar nicht gedacht worden zu seyn scheint, haben Enger & Zwenger (Annal. der Chem. und Pharm. CLI, 27) die Verbindungen mit *Aethyloxyd*, *Amyloxyd* und *Methyloxyd* hervorzubringen gesucht und davon auch die mit den beiden ersten Oxyden von interessanter Beschaffenheit erhalten, die mit Methyloxyd dagegen offenbar aus dem Grunde nicht, weil ihnen kein reiner Methyl-Alkohol zu Gebote stand, indem der ihnen aus einer renommirten Handlung als rein verkaufte fast nur gallussaures Aethyloxyd gab und sich dadurch stark mit Aethyl-Alkohol verfälscht erwies. Wegen der leichten Bildung dürfte wenigstens das gallussaure Aethyloxyd bei Bearbeitungen der Gallussäure wohl schon unter die Hände gekommen, aber wegen ungewöhnlicher Beschaffenheit nicht erkannt worden seyn. Dieser Säureäther ist nämlich, gleich wie auch der von dem Amyloxyd fest, in Wasser löslich und daraus krystallisirbar, und als ungewöhnlich für Säureäther enthält der vom Aethyloxyd auch Krystallwasser.

Diese Aether erzeugen sich leicht, wenn man die Gallussäure in den entsprechenden wasserfreien Alkoholen auflöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, mit trocknem Salzsäuregas sättigt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, den Rückstand zur Entfernung aller flüchtigen Körper noch einige Zeit bei +100° nachtrocknet, dann auflöst und daraus krystallisiren lässt. Die beiden hergestellten Aether zeigten dann folgende Zusammensetzung:


Gallussaures Aethyloxyd = $C^4H^{10}O+C^{14}H^{10}O^9+5HO$


Gallussaures Amyloxyd = $C^{10}H^{22}O+C^{14}H^{10}O^9$.

Beide Aether sind, wie gesagt, in Wasser löslich, die Lösung reagirt sauer, färbt Eisenoxyd blau und reducirt salpetersaures Silberoxyd. — Das

gallussaure Aethyloxyd krystallisirt in durchscheinenden, meist schwach gelblichen, rhombisch-säulenförmigen Prismen, ist geruchlos, schmeckt angenehm bitter, löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, aber etwas schwer in kaltem Wasser und sehr schwer in Chloroform, und schiesst aus dem letzteren wasserfrei in weissen, seideglänzenden, feinen und langen Nadeln an. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei +90° in ihrem Krystallwasser, aber beim langsamen Erwärmen auf einem Wasserbade verlieren sie das Krystallwasser ohne zu schmelzen, indem sie weiss und undurchsichtig werden, dann bei +150° schmelzen und

beim Erkalten krystallinisch erstarren. Kleine Mengen davon lassen sich ohne Rückstand zu glänzenden Nadeln sublimiren. Die Lösung des Aethers in Wasser reagirt ungefähr ebenso, wie die Gallussäure selbst, auf Eisensalze und andere Metallsalze.

Aetzende Alkalien erzeugen damit in gelinder Wärme einerseits Aethyl-Alkohol und anderseits gallussaure Alkalien, deren Verhalten an der Luft etc. bekannt ist.

Wird eine Lösung des gallussauren Aethyloxyds in Wasser mit doppelt kohlensaurem Natron versetzt, so scheiden sich bald darauf kleine harte gelbliche Krystalle aus, welche sich nicht in Wasser lösen, als 2 Atome gallussaures Aethyloxyd, worin 1 HO gegen 1 NaO ausgewechselt werden, angesehen werden können, und für die E. & Z. die moderne Formel $C^7H^4Na(C^2H^5)O^5 + C^7H^5(C^2H^5)O^5$ aufstellen. Diese Verbindung ist sehr veränderlich: beim Erhitzen z. B. sublimirt davon das zweite Glied (gallussaures Aethyloxyd) ab, während das erste Glied zerstört wird und eine schwarze Masse zurücklässt; mit Salzsäure erzeugt sie Chlornatrium, Wasser und gallussaures Aethyloxyd u. s. w.

Kocht man endlich eine mit einfach- oder zweifach-kohlensaurem Natron versetzte Lösung des gallussauren Aethyloxyds gleich nach der Vermischung, so erzeugt sich ein citronengelber, seideglänzender krystallinischer Niederschlag, welcher saures *ellagsaures Natron* = $(NaO + C^{14}H^4O^7) + (HO + C^{14}H^4O^7) + 2HO$ ist, dessen Bildung also unter Aufnahme von 2O und Austritt von 2 Atomen Alkohol erfolgt.

Das gallussaure Aethyloxyd war übrigens schon 1864 von Grimaux dargestellt worden. Es gibt aber bei einer trocknen Destillation kein Aethylderivat, wie derselbe gefunden haben will, sondern nach Schiff (Ber. der Deutsch. chem. Gesellschaft in Berlin IV, 969) nur Pyrogallussäure als Hauptproduct.

Das *gallussaure Amyloxyd* bildet leichte feine, weisse und seideglänzende Nadeln, welche bei $+139^c$ schmelzen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren, in kleinen Mengen unverändert sublimirt werden können, keinen Geruch haben, bitter schmecken, vom Alkohol, Aether, heissem Wasser und heissem Chloroform ziemlich leicht, aber von kaltem Wasser nur schwer aufgelöst werden.

Das Speciellere über diese beiden nicht officinellen Aether muss in der Original-Abhandlung gelesen werden.

Organische Basen.

In Wasser lösliche Modificationen von organischen Basen. Für solche hat Weigelin in dem

Veratrinum anscheinend das erste interessante Beispiel nachgewiesen, worüber bereits S. 27 dieses Berichts das Speciellere mitgetheilt worden ist. Die Angaben darüber scheinen jedoch noch gründlich nachgeprüft werden zu müssen.

Abscheidung und Trennung organischer Basen. Bekanntlich ist das Verhalten der *Pikrinsalpetersäure* zu organischen Basen zuerst von Kemp (Annal. der Chem. und Pharmac. XL, 317) als Aufmerksamkeit verdienend erkannt, aber nachher nicht weiter berücksichtigt worden, als dass man diese Säuren bei einigen Basen als Reactionsmittel anwandte, bis Hager (Jahresb. für 1869 S. 292) ihre allgemeinere wichtige Bedeutung zur Abscheidung, Trennung und Prüfung organischer Basen dadurch nachwies, dass er zeigte, welche Basen damit eine in Wasser unlösliche oder schwer lösliche oder leicht lösliche Verbindung eingehen, wie auf die Unlöslichkeit ihrer Verbindungen mit Chinabasen eine vortreffliche Prüfung des Werths der verschiedenen Chinarinden (S. 77 d. Ber.) gegründet werden kann, und wie man mit ihr einen Gehalt an Belladonnin im Atropin (Jahresb. für 1869 S. 304) zu ermitteln im Stande ist.

Hager fand die Verbindungen der Pikrinsalpetersäure mit *Atropin*, *Morphin*, *Pseudomorphin* und *Caffein* in Wasser mehr oder weniger *löslich* und daher diese Basen gleichwie auch alle *Glucoside* durch sie nicht fällbar, dagegen die mit *Belladonnin*, *Chinin*, *Cinchonin*, *Chinidin*, *Chinoidin*, *Strychnin*, *Brucin*, *Veratrin*, die übrigen vorhin nicht genannten *Opiumbasen* und vielleicht auch Aconitin in Wasser *unlöslich* und daher diese Basen durch die Pikrinsalpetersäure selbst aus überschüssige Säuren enthaltenden Lösungen ausfällbar.

Kemp hatte ausserdem auch noch das Verhalten von *Coniin*, *Emetin*, *Solanin* und *Oxyacanthin* gegen die Pikrinsalpetersalze ermittelt, aber zu allen seinen Prüfungen die Lösungen der Basen in Alkohol angewandt, so dass seine Resultate nur für dieses, gegen die entstehenden Verbindungen sich anders wie Wasser verhaltende Lösungsmittel gültig sind und daher mehr oder weniger von denen von Hager abweichen.

Almén (Upsala Läkareförenings Förhandlingar VI, 279) gibt nun an, dass auch er die Pikrinsalpetersäure schon seit mehreren Jahren als Reagens auf organische Basen angewandt und in ihr ein sehr werthvolles Mittel zur Entdeckung und Ausfällung organischer Basen erkannt habe, weil die Verbindungen mit mehreren derselben so unlöslich seyen, dass sie sich selbst aus den allerverdünntesten Lösungen abschieden, und weil er sie auch durch ihre ungleiche Löslichkeit in siedendem Wasser, Krystallisirbarkeit etc. selbst zur Unterscheidung und Constatirung der Basen mehrfach geeignet befunden habe. Zu dieser allgemeinen Angabe wurde Almén, wie schon S. 81 d. Ber. angedeutet, durch die Vorlesung von Medin über die Prüfungsmethode der Chinarinden von Hager veranlasst, nicht um sich die Fortsetzung und den Abschluss seiner schon vor mehreren Jahren darüber begonnenen Untersuchungen zu vindiciren, sondern um Andere zu veranlassen, den Gegenstand in die Hand zu nehmen, da er wegen vieler anderer Beschäftigungen an der Beendigung seiner Versuche und Mittheilung der Resultate noch lange verhindert seyn könne. —

Als ein specielles Beispiel bereits erhaltener Resultate schliesst Almén die von ihm ermittelte Bereitung des

Nicotins aus Tabacksblättern daran. Man unterwirft diese Blätter mit Wasser (statt dessen auch einen mit Wasser und der Schwefelsäure oder Salzsäure aus den Blättern hergestellten Auszug) und gereinigter Pottasche der Destillation und versetzt dann das Destillat mit einer gesättigten Lösung der Pikrinsalpetersäure in Wasser bis zum Ueberschuss. Es scheidet sich nun pikrinsalpetersaures Nicotin ab, welches leicht gesammelt und mit siedendem Wasser schön krystallisirt werden kann. Wegen der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit dieses Salzes in kaltem Wasser glaubt Almén auf die Herstellung desselben eine gute Methode gründen zu können, das Nicotin nicht allein bei gerichtlich chemischen Untersuchungen nachzuweisen, sondern auch im Taback quantitativ zu bestimmen und selbst vortheilhaft daraus darzustellen.

Quantitative Bestimmung flüchtiger organischer Basen. Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 378) macht auf die Fehler aufmerksam, welche begangen werden, wenn man Anilin, Coniin und Nikotin nach dem Verdunsten ihrer Lösung in Aether wägt, theils weil es sehr schwierig ist, zu erkennen, wann der Aether völlig daraus weg ist, und theils weil die Base aus dem Aether und der Luft auch Wasser mitgetheilt bekommt, was nicht freiwillig und beim Erwärmen immer mit Verlust an Base daraus weggeht. Beide Fehler werden dagegen vermieden, wenn man sie in salzsaure Salze verwandelt, als solche wägt und aus deren Gewicht berechnet, und dabei in folgender Art operirt:

Die durch dreimaliges Ausschütteln einer wässrigen Flüssigkeit, worin man die Basen durch kaustisches Kali freigemacht hat, erhaltenen Lösungen werden vermischt, dann nachgiessend auf einem genau tarirten Schälchen von dünnem Glas, welches einen flachen Boden und eine 2,5 Centimeter hohe Seitenwand hat, freiwillig verdunsten gelassen. Wenn dann fast aller Aether abgedunstet ist, stellt man das Schälchen in ein Glasgefäss und darin neben oder besser über dem Schälchen eine geeignete Porcellanschale mit 3 bis 6 Grammen Kochsalz, giesst auf dieses 30 bis 40 Grammen concentrirter Schwefelsäure und schliesst das Glasgefäss mit einem dicht aufliegenden Deckel. Beim Anilin und Coniin ist die Operation schon in höchstens 2 Tagen vollendet, aber beim Nikotin kann sie selbst 4 Tage in Anspruch nehmen.

Vom *Anilin* erhält man eine der reizendsten Krystallisationen; der flache Boden des Schälchens hat sich gleichsam mit einem Walde aufrecht stehender, farbloser und krystallinischer Bäumchen von 0,4 bis 1 Centimeter Höhe bedeckt, und behält diese Krystallvegetation in dem verschlossenen Glasgefäss und vor Licht geschützt einige Wochen lang ihr herrliches Ansehen. Man kann schon nach einem halben Tage der Bildung die Wägung vornehmen.

Vom *Nikotin* erzeugt sich eine von Krystallen durchsetzte, durchscheinende und ungemein hygroscopische Schicht. Da man diese aber nur dann wägen kann, wenn sie völlig alles Wasser verloren hat, so muss das Schälchen in der Atmosphäre von Salzsäuregas ein Paar Tage länger stehen, wiewohl man die Wägung auch nach 1 bis 2 Tagen vornehmen kann, wenn man unter das Nikotinschälchen noch ein Schälchen mit concentrirter Schwefelsäure stellt, wodurch Hager schon nach 20 Stunden ein constantes Gewicht erzielte.

Vom *Coniin* erhält man eine weisse krystallinische und einem Beschlag ähnliche Kruste oder einen zarten krystallinischen Beschlag. Ist die Menge sehr gering, so kann die Wägung schon nach einem halben Tage geschehen. Das salzsaure Coniin ist auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig. Nimmt man daher das mit dem weissen Beschlage bedeckte Schälchen heraus, so verschwindet der Beschlag, wenn er wenig beträgt, an der Luft in kurzer Zeit völlig. Hager bekam jedoch beim Wägen des Salzes von 0,1 Grammen Coniin nur Verluste, welche kaum 2 Milligrammen erreichten.

Ueber die im vorigen Jahresberichte S. 348 mitgetheilte künstliche Erzeugung des *Coniins* hat Schiff (Annal der Chem. und Pharm. CLVII, 352) nun seine darüber angestellten Versuche ausführlicher und erweitert mitgetheilt. Da diese künstliche Erzeugung noch keine practisch-pharmaceutische Bedeutung erreicht zu haben scheint, so weise ich hier bis auf Weiteres auf die citirte Abhandlung hin.

Strychninum. Wie sehr das *Strychnin* seiner Zersetzung im Verkehr mit faulenden thierischen Substanzen widersteht, zeigt der folgende von Heintz (Archiv der Pharmacie CXCVI, 126) angestellte und bei medicolegalen Untersuchungen sehr beachtenswerthe Versuch.

Er brachte einige Krystalle von salpetersaurem Strychnin in die Spalte eines pflaumengrossen Stücks von Rindsbraten und überliess dasselbe hierauf in einem nur lose bedeckten Topfe unter öfterem Besprengen mit etwas Wasser etwa 1/2 Jahr lang im Zimmer und darauf 1 Jahr lang im Keller der freiwilligen Verwesung, und er vermochte nach diesen 11/2 Jahren in einer Hälfte davon nach Otto's Methode das Strychnin darin noch mit Sicherheit nachzuweisen, und dasselbe war auch der Fall mit der anderen Hälfte, nachdem dieselbe noch einmal 11/2 Jahr, zusammen mithin 3 Jahre lang gefault und nicht mehr als Fleisch zu erkennen war. Er bedauert dabei, die eingebrachten Krystalle nicht gewogen zu haben.

Bei solchen Ermittelungen räth Heintz noch, die Verdunstungen ätherischer und alkoholischer Auszüge nicht, wie Otto angibt, auf Glasschalen oder Uhrgläsern, sondern zur Vermeidung eines Verlusts durch Uebersteigen in schmalen und nicht zu niedrigen Bechergläsern vorzunehmen und erst den nur noch 1 bis

$1^1/_2$ Gramm betragenden Rest mit Umsicht auf ein Glasschälchen oder Uhrglas zu bringen und durch Anblasen verdunsten zu lassen etc.

Strychninum hydrocyanicum. Wie bekanntlich schon Pelletier & Caventou angegeben haben, löst sich das Strychnin in wässriger Blausäure auf, lässt aber beim Verdunsten die Blausäure so vollständig mit dem Wasser weggehen, dass dabei nur reines Strychnin zurückbleibt, und man daraus schon folgern konnte, dass die Blausäure damit keine eigentlich chemische Verbindung einzugehen vermag, und folgt dieses auch wiederum ganz entscheidend aus Versuchen von Weith (Berichte der deutsch. chemischen Gesells. in Berlin IV, 527), welchem es in keiner Weise gelingen wollte, ein *cyanwasserstoffsaures Strychnin* hervorzubringen. Dagegen kann, wie ich nachher anführen werde, das Morphin eine beachtenswerthe Verbindung mit der Blausäure erzeugen.

Brucinum. Zur Erkennung des *Brucins* hat Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 409) eine anscheinend sehr brauchbare Reaction aufgefunden, welche in einer je nach der Menge des Brucins *gelblichrothen* bis *blutrothen* Farbe besteht, welche eine Lösung von schwefelsaurem Brucin in Wasser annimmt, wenn man sie mit pulverisirtem Braunstein einige Stunden lang macerirt, dabei öfter durchschüttelt und dann filtrirt. Diese nun rothe Flüssigkeit wird mit Pikrinsalpetersäure gelblich und amorph gefällt, aber durch Kalibichromat, wenn kein Strychnin vorhanden ist, nicht getrübt. Versetzt man ferner die rothe Flüssigkeit mit concentrirter Salpetersäure, so färbt sie sich beim Erhitzen damit gelb, und darauf nach dem Erkalten durch Zinnchlorür violett.

Solaninum. Wie S. 283 dieses Berichts erwähnt, hatte Kemp angegeben, dass *Solanin* durch Pikrinsalpetersäure nicht gefällt werde, zu dieser Reaction aber eine Lösung des Solanins in Alkohol angewandt. Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 442) hat das Verhalten nun mit Lösungen von Salzen des Solanins in Wasser geprüft und gefunden, dass eine neutrale oder nur schwach saure Lösung allerdings nicht durch Pikrinsalpetersäure gefällt wird, dass aber ein starker gelber Niederschlag entsteht, wenn man noch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zusetzt. (Diesem nach sieht es aus, wie wenn das eigentliche Solanin doch nicht gefällt werde, sondern dass dasselbe durch die freie Säure in Zucker und in Solanidin gespalten würde (Jahresber. für 1861 S. 156), und dass es erst dieses Solanidin ist, welches mit der Pikrinsalpetersäure den gelben Niederschlag hervorbringt). Nach bisherigen Angaben soll ferner *Gerbsäure* das Solanin erst nach mehrstündigem Stehen fällen, aber Hager fand, 1) dass das gerbsaure Solanin in überschüssiger Gerbsäure ungemein leicht löslich ist, dass es sich also nicht zeigt, wenn ein solcher Ueberschuss hinzugekommen ist; 2) dass eine mit vieler überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von Solanin mit Gerbsäure sogleich

einen starken weissen Niederschlag gibt, und 3) dass eine mit Gerbsäure versetzte, aber dadurch noch klar gebliebene Lösung von Solanin sofort denselben Niederschlag gibt, wenn man noch verdünnte Schwefelsäure zusetzt (sollte in den beiden letzten Fällen nicht auch die genannte Spaltung des Solanins der Fällung vorhergehen?). Der bekannte Niederschlag in Solaninlösuugen durch phosphormolybdänsaures Natron wird nach Hager durch Ammoniakliquor nicht blau gefärbt, und es sammelt sich auf dem Boden der farblosen ammoniakalischen Flüssigkeit ein weisser flockiger Bodensatz; wird dagegen die mit Schwefelsäure stark versetzte Solaninlösung mit pulverisirtem Braunstein mehrere Stunden lang unter öfterem Durchschütteln macerirt, so gibt sie ein farbloses Filtrat und dieses mit phosphormolybdänsaurem Natron einen Niederschlag, der sich in Ammoniakliquor zum Theil mit blauer Farbe auflöst und theils eben so gefärbt absetzt. Endlich erklärt es Hager für eine sehr gewagte Behauptung, dass Solanin auf Salze von Gold und Silber reducirend wirken solle.

Morphinum. Die im Jahresberichte für 1869 S. 297 mitgetheilte Spaltung des *Morphins* durch Salzsäure in Wasser und

Apomorphin = $C^{34}H^{34}NO^{4}$, wenn man diese Säure nach Matthiessen & Wright im Ueberschuss mehrere Stunden lang bei +140° darauf einwirken lässt, erfolgt nach Mayer (Berichte der deutsch. chem. Ges. in Berlin IV, 121) auch schon bei +120° in 1½ Stunden, wenn man eine heiss gesättigte Lösung von salzsaurem Morphin mit einer bei +200° siedenden Lösung von Zinkchlorid vermischt und das Gemisch in der erwähnten Art erhitzt. Wird die erkaltete Masse dann mit Wasser übergossen und durch kohlensaures Natron übersättigt, so kann man das erzeugte Apomorphin daraus mit Aether ausziehen.

Mayer hat ferner gefunden, dass sich reines Morphin, wenn man es in der 30fachen Menge Wasser suspendirt und einen starken Strom von der aus arseniger Säure und Salpetersäure beim Erwärmen sich entwickelnden salpetrigen Säure hineinleitet, sehr bald mit dunkler Farbe auflöst, und dass die dann von noch einigen rückständigen Flocken von Morphin sofort abfiltrirte Flüssigkeit so rasch einen gelben Körper abzuscheiden beginnt, dass gewöhnlich schon etwas davon auf dem Filtrum bleibt. Die Abscheidung desselben fährt dann im Filtrat noch weiter fort und nach 24 Stunden beträgt der gelbe Absatz etwa halb so viel wie das angewandte Morphin. Nach den 24 Stunden geht die Abscheidung des gelben Körpers nur noch sehr langsam weiter fort.

Der abgeschiedene Körper bildet mikroscopiscke, gelbe oder rothgelbe Krystalle und färbt sich durch Eisenchlorid schwarz. Bei der Elementar-Analyse wurde er nach der Formel $C^{34}H^{36}N^{2}O^{8}$ +2HO zusammengesetzt gefunden, und Mayer betrachtet ihn als eine Nitroverbindung = $C^{34}H^{36}(NO^{2})NO^{6}+2HO$, woraus die 2HO bei +125° entfernt werden können. Er würde demnach Morphin seyn, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Atom Stickoxyd

ersetzt worden wäre. Aus einer Lösung in vielem Alkohol scheidet sich dieser Körper mit 4 Atomen Krystallwasser = $C^{34}H^{36}(NO^{2})NO^{6}+4HO$ wieder ab. Durch Kochen mit Wasser wird er unter Entwickelung eines geruchlosen Gases zersetzt, während sich ein anderer Körper bildet, der entweder nach der Formel $C^{34}H^{38}NO^{8}$ oder $C^{34}H^{36}NO^{8}$ zusammengesetzt ist. Ob derselbe das *Oxymorphin* von Schützenberger (Jahresber. für 1867 S. 105) ist, wagt Mayer noch nicht zu entscheiden. Durch Schwefelsäure erzeugt sich unter Entwickelung von Stickoxydgas eine Schwefelsäure-Verbindung, zusammengesetzt nach einer der Formeln $C^{34}H^{38}NO^{6}+\dddot{H}S$ und $C^{34}H^{36}NO^{6}+\dddot{H}S$, welche Mayer jedoch verdoppelt. (Bei diesem Körper werden wir an Arppe's Sulphomorphid = $C^{34}H^{36}NO^{8}S$ — Jahresber. für 1848 S. 132 — erinnert, welches nunmehro von Matthiessen & Wright (Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin IV, 129) als schwefelsaures Apomorphin erkannt worden ist.

Mayer hat auch durch Behandlung des Morphins mit Chlorkalk und Salzsäure einen neuen aber noch nicht benannten Körper = $C^{34}H^{32}Cl^{3}NO^{10}$ hervorgebracht.

Ueber alle diese Körper glaube ich hier nur kurze Nachweisungen geben zu dürfen, um so mehr, als Mayer ihre Bedeutung noch weiter verfolgen will.

Morphinum aceticum. Die schon öfter vorgekommene Zersetzung des *essigsauren Morphins* in einer Lösung mit Wasser ist auch von Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 49) beobachtet worden und zwar eigenthümlich und interessant dadurch, dass sich das Morphin in einer Lösung von 8 Grain des essigsauren Salzes in 1/2 Unze reinem Wasser, welche Dr. Taylor zu subcutaner Verwendung hatte anfertigen lassen und welche eine gewisse Zeit lang ruhig stehen geblieben war, rein und in Gestalt von nur einem langen, von der Oberfläche an in schräger Richtung durch die Flüssigkeit bis zum Boden reichenden Krystall ausgeschieden hatte, während die damit verbunden gewesene Essigsäure zu einer auf dem Boden liegenden hellbraunen Materie zersetzt worden war. Die Flüssigkeit reagirte neutral und enthielt noch unverändertes essigsaures Morphin.

Morphinum hydrocyanicum. Bei der Anfertigung einer 3 Unzen Mixtur, wozu der Arzt 1 Grain essigsaures Morphin und 1 Grain Cyankalium verordnet hatte, ist Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 258) zufällig auf die Entdeckung von *cyanwasserstoffsaurem* (blausaurem) *Morphin* geführt worden, indem dieses Salz auffallender Weise bisher noch nicht darzustellen versucht worden ist, dasselbe aber doch sehr beachtenswerthe Verhältnisse darbietet.

Schon ehe jene Mixtur abgegeben wurde, hatten sich darin nadelförmige Krystalle gebildet und ausgeschieden, welche Maisch beim ersten Blick als von fremden Substanzen in den Ingredienzen ableiten zu sollen glaubte. Als er sie aber abfiltrirt hatte und prüfte, erkannte er darin sehr bald ein Salz von Morphin,

welches den Ingredienzen zufolge nur blausaures Morphin seyn konnte, was sich durch weitere Versuche als richtig ergab.

Maisch fand nämlich, dass eine Lösung von einem neutralen Morphinsalz, wenn man sie mit *freier Blausäure* vermischt, klar bleibt und nichts absetzt, dass dagegen, wenn man die Lösung mit Cyankalium oder Cyanammonium vermischt, ein krystallini- Niederschlag erzeugt wird, welcher blausaures Morphin ist, und dass die Ausscheidung desselben bei richtigen Verhältnissen so vollständig erfolgt, dass Kalium-Quecksilberjodid in der abfiltrirten Flüssigkeit nicht mehr auf Morphin reagirt.

Das blausaure Morphin erscheint daher so gut wie völlig unlöslich in Wasser, auch scheint ein Ueberschuss von dem Fällungsmittel die Löslichkeit desselben darin nicht zu vermehren. Dagegen löst sich das blausaure Morphin sehr leicht in verdünnten Mineralsäuren und in Essigsäure, und es kömmt daher nicht zum Vorschein, wenn solche Säuren frei vorhanden sind.

Maisch ist daher mit Recht der Ansicht, dass neutrale Salze von Morphin nicht mit neutralen löslichen Cyaneten zusammen verordnet werden dürfen, wenn man nicht eine Säure zusetzen lassen wolle, welche jene Fällung zu verhindern im Stande sey.

Ist nun auch blausaures Morphin nicht officinell, so ist Maisch's Erfahrung doch für jeden Receptarius ein sehr zu beachtendes Seitenstück zu dem von Bullock (Jahresber. für 1870 S. 351) mitgetheilten Fall, wo ein Arzt salzsaures Strychnin und Eisenjodür verordnet hatte, und dadurch ein Menschenleben zu Grunde ging, nicht durch zu grosse Dosen, sondern durch Bildung und Ausscheidung von jodwasserstoffsaurem Strychnin, was der Patient mit dem letzten Löffel voll auf *einmal* verschluckte, wie solches hier mit dem blausauren Morphin geschehen würde.

Codeinum. Die so eben erwähnte Spaltung des Morphins durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Apomorphin und Wasser hat Armstrong (Berichte der deutsch. chem. Ges. in Berlin IV, 129) veranlasst, zu versuchen, ob nicht auch das *Codein* eine analoge Spaltung erfahre. Dieselbe fand jedoch nicht statt, sondern es erzeugte sich zunächst das schwefelsaure Salz einer mit dem Codein noch gleich zusammengesetzten, also isomerischen Base, welche aus ihren Salzen durch kohlensaures Natron als Pulver niedergeschlagen wird, während das natürliche Codein dadurch stets krystallinisch niederfällt. Das salzsaure Salz der isomerischen Base krystallisirt in hexagonalen Pyramiden, welche bei +100° alles Krystallwasser verlieren, während dieses aus dem salzsauren Salze des natürlichen Codeins erst bei +120° entweicht.

Durch eine weiter gehende Einwirkung der Schwefelsäure sollen jedoch 2HO und endlich auch C^2H^4 aus dem Codein weggenommen werden können, worauf der Rest das Apomorphin seyn würde, wie solches durch Salzsäure aus dem Codein hervorgebracht wird (Jahresber. für 1870 S. 349), worüber aber noch keine Belege vorgebracht worden sind.

Narcotinum. Bei einer ähnlichen Behandlung des *Narcotins* mit concentrirter Schwefelsäure, wie eben für das Codein erwähnt wurde, bekam Armstrong ebenfalls keine Abspaltung von Wasseratomen, aber dafür die von Methylen, welches mit der Schwefelsäure und Wasser die Methyloxydschwefelsäure $= C^2H^6OS + \dot{H}\bar{\ddot{S}}$ hervorbrachte, welche dann durch mehr Wasser in Methylalkohol und Schwefelsäure zerfiel, während das Narcotin zu Bimethylnornarcotin und darauf zu Monomethylnornarcotin (Jahresb. für 1859 S. 299) reducirt wurde. Vielleicht ist durch noch weitere Behandlung auch ein Nornarcotin zu erzielen, aber nach der Erzeugung des Monomethylnornarcotins trat bald Verkohlung mit Entwickelung von schwefliger Säure ein.

Die Schwefelsäure verhält sich also in der Wärme gegen das Narcotin (Trimethylnornarcotin) eben so, wie Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff.

Atropinum sulphuricum. Ueber die am *schwefelsauren Atropin* beobachteten, aber noch (Jahresber. für 1869 S. 304) unerklärt gebliebenen violetten Flecke hat Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 409) seine Nachforschungen fortgesetzt und, nachdem er in Besitz mehrerer Proben des gefleckten Salzes gekommen war, einige Versuche über die Ursache der Flecke angestellt. Dabei hat er gefunden, dass ein reines Atropinsalz beim Kochen seiner Lösung in Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd kein schwarzes metallisches Silber abscheidet, und dass es auch beim Erhitzen aus der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung kein Kupferoxydul reducirt, dass aber beides bei den gefleckten Atropinsalzen stattfindet, und glaubt er daraus folgern zu dürfen, dass diese gefleckten Proben einen Körper enthalten, der ein Glycosid sey oder einem solchen doch nahe stehe, und dass ein denselben enthaltendes Atropinsalz medicinisch nicht verwandt werden dürfe.

Die blau oder violett gefärbten Flecke scheinen übrigens aus den auch jetzt noch fraglich gebliebenen fremden Körper erst beim Aufbewahren entstanden zu seyn, indem der Fabrikant die Präparate doch wohl farblos abgegeben haben wird. Aber auch noch ungefärbt gibt sich der fremde Körper doch durch die angeführten beiden Reactionen gut zu erkennen.

Hyoscyaminum. In Verbindung mit Reichardt hat Höhn (Annal. der Chem. und Pharmac. CLVII, 98—109) seine Studien über das *Hyoscyamin* fortgesetzt und dadurch die früheren Resultate (Jahresber. für 1868 S. 87 und 353) berichtigt und erweitert.

Die *Bereitung* des Hyoscyamins geschah dieses Mal mit 20 Pfund eines aus Ungarn bezogenen Bilsensamens auf folgende Weise: der zerquetschte Same wurde durch 3 maliges Extrahiren mit Aether von fettem Oel befreit, welches nach Abdestillation des Aethers 26 Proc. vom Gewicht des Samens betrug, und welches Hyoscyamin aufgelöst enthält, dessen Abscheidung daraus nachher folgt.

Dann wurde der so möglichst entölte Samen mit einem durch Schwefelsäure schwach angesäuerten 80procentigen Alkohol wiederholt ausgezogen und von dem geklärten und vermischten Auszügen der Alkohol abdestillirt und zuletzt auf einem Wasserbade völlig weggedunstet, wobei eine klare Flüssigkeit zurückblieb, in welcher sich harzige Theile ausgeschieden hatten, welche abfiltrirt wurden. Das klare Filtrat wurde mit kohlensaurem Natron fast ganz neutralisirt, durch Gerbsäurelösung völlig ausgefällt, wobei ein Ueberschuss von Gerbsäure möglichst vermieden werden muss, und das gefällte gerbsaure Hyoscyamin abfiltrirt, gut ausgewaschen, von porösen Thonplatten das Wasser daraus einsaugen gelassen, aber noch feucht mit Kalkhydrat im Ueberschuss vermischt, das dadurch frei gemachte Hyoscyamin mit starkem Alkohol ausgezogen, die vermischten und filtrirten Auszüge mit Schwefelsäure schwach angesäuert, der Alkohol davon abdestillirt, der nun noch saure Rückstand durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether von fetten und färbenden Körpern befreit, dann mit Natron im Ueberschuss versetzt und das dadurch frei gemachte Hyoscyamin mit Aether ausgeschüttelt, wobei ein dreimaliges Ausschütteln zur völligen Erschöpfung hinreichte. Die 3 Aetherauszüge wurden vermischt, einige Male mit Wasser geschüttelt und nach Abnahme von dem letzten Wasser der Aether davon abdestillirt, wobei 2,8 Grammen reines Hyoscyamin erhalten wurden.

Da diese Ausbeute weniger betrug, als früher erhalten worden war, so wurde der Ausfall in dem Filtrate von dem gerbsauren Hyoscyamin gesucht und daraus auch noch 1,5 Grammen reines Hyoscyamin einfach auf die Weise gefunden, dass man das Filtrat auf einem geringeren Rückstand verdunstete, diesen mit Alkali übersättigte, mit Aether ausschüttelte und den Aether verdunsten liess.

Aus dem fetten Oel wurde das Hyoscyamin durch Schütteln mit Schwefelsäure enthaltendem Wasser ausgezogen, die von dem Oel getrennte Flüssigkeit angemessen verdunstet, dann mit Alkali übersättigt, das dadurch frei gemachte Hyoscyamin mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet, wodurch noch 0,3 Grammen Hyoscyamin erhalten wurden.

Die 20 Pfund Bilsensamen hatten also im Ganzen 4,53 Grammen = 0,0453 Procent des Samens geliefert, während das vorige Mal 0,096 bis 0,060 Proc. (nicht 0,66, wie im vorigen Jahresbericht verdruckt steht) eines weniger reinen Hyoscyamins erhalten worden waren. Die Ausbeute ist also sehr gering und in Folge dessen der Preis so hoch, dass dieser die medicinische Verwendung des Hyoscyamins gewiss sehr beschränken wird.

Die *Eigenschaften* des Hyoscyamins sind nun folgende: Bei dem Verdunsten der Lösung in Aether bleibt es immer in Gestalt eines fast farblosen dickflüssigen Liquidums zurück, was erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure unter einer Glasglocke krystallinisch erstarrt. In der dickflüssigen Form betrachten Höhn & Reichardt das Hyoscyamin als ein Hydrat, weil beim Behandeln mit Benzin immer ein Theil davon syrupförmig zurückbleibt und

sich wegen eines Wassergehalts der Lösung widersetzt, während die Benzinlösung beim Verdunsten sogleich ein festes Hyoscyamin liefert. Das fest gewordene Hyoscyamin ist weich wie Wachs, mit warzenförmigen Krystallgruppen erfüllt, und bei +90° schmelzbar, worauf es einen anfangs äusserst narkotischen und dann bestimmt an Benzoyl- und Salicylverbindungen erinnernden Geruch entwickelt. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und in Benzin. Die Lösung in Wasser erweitert stark die Pupille im Auge, reagirt stark alkalisch, und wird die Base aus den Lösungen ihrer Salze durch Alkalien nur dann gefällt, wenn sie concentrirt sind. Die Lösung in Wasser wird ferner gefällt durch *Jodlösung* kermesbraun, durch *Gerbsäure* weiss und flockig, durch *Quecksilberchlorid* weiss, durch *Goldchlorid* gelbbraun; der letztere Niederschlag ist im überschüssigem Goldchlorid auflöslich, zersetzt sich auch beim längeren Stehen unter Bildung von Krystallen der nachher vorkommenden Hyoscinsäure. Platinchlorid gibt einen Niederschlag, der sich bald zu einer weichen Masse zusammenballt.

Bei 3 Elementar-Analysen wurden gut unter sich und mit der dafür berechneten Formel $C^{30}H^{46}NO^{6}$ übereinstimmende Resultate erhalten. Von den Salzen des Hyoscyamins wurden folgende dargestellt und beschrieben:

Schwefelsaures Hyoscyamin = $C^{30}H^{46}NO^{6} + \ddot{H}\ddot{S} + 4HO$ krystallisirt in weissen glänzenden und strahlig gruppirten Nadeln, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit etwas überschüssigem Hyoscyamin sättigt und die Flüssigkeit über Schwefelsäure langsam verdunsten lässt, oder wenn man das feste Salz in Alkohol löst und daraus anschiessen lässt. Es kann bis zu +110° ohne Zersetzung erhitzt werden, indem es dabei die 4 Atome nahezu vollständig abgibt, aber in höherer Temperatur wird es zerstört.

Salzsaures Hyoscyamin = $C^{30}H^{46}NO^{6} + HCl + 4HO$ krystallisirt nur schwierig und wird bei dem Eintrocknen vielmehr als eine salzartige Masse erhalten.

Salzsaures Hyoscyamin-Platinchlorid = $C^{30}H^{46}NO^{6} + HCl + Pt Cl^{2}$ ist der Niederschlag, welchen Platinchlorid in der Lösung des salzsauren Salzes hervorbringt, sich dann bald harzig zusammenballt, und welcher sich sehr leicht in Alkohol auflöst.

Das Hyoscyamin ist also nach der Formel $C^{30}H^{46}NO^{6}$ zusammengesetzt, und das Hyoscyamin, welches das vorige Mal die Formel $C^{36}H^{58}NO^{7}$ ergab, hat wahrscheinlich noch einen andern stickstoffhaltigen Körper beigemengt enthalten.

In fast ganz analoger Art, wie sich das Atropin unter Aufnahme von 1 Atom Wasser (Jahresb. für 1866, S. 264) in Tropin und in Tropasäure spaltet, kann auch das Hyoscyamin in Hyoscin und in Hyoscinsäure zerlegt werden, wenn man es mit Barytwasser mehrere Stunden lang in einer Retorte mit Vorlage kocht. In der rückständigen Flüssigkeit befindet sich dann das Barytsalz der Hyoscinsäure und um diese Säure daraus zu isoliren, wird die erkaltete Flüssigkeit durch Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreit, filtrirt, verdunstet, die zurückbleibende gelbliche Masse mit

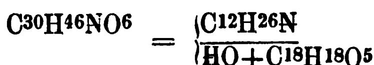
wenig Wasser und Salzsäure versetzt und die dadurch frei gemachte Hyoscinsäure mit Aether ausgeschüttelt. Der gesammelte Aether liess dann beim Verdunsten ein syrupdickes, saures und der Benzoësäure etwas ähnlich riechendes Liquidum zurück, welches über Schwefelsäure unter einer Glasglocke allmälig zu einer aus langen, sehr glänzenden und zu Büscheln vereinigten Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrte.

Diese *Hyoscinsäure* schmilzt bei +104 bis 105° und lässt sich beim vorsichtigen Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimiren. Die Dämpfe der Säure reizen zum Husten und riechen etwas der Benzoesäure ähnlich. Von Alkohol und Aether wird die Säure leicht aufgelöst, auch leicht in heissem Wasser, woraus sie sich dann beim Erkalten grösstentheils wieder abscheidet. Bleizucker und salpetersaures Silber fällen die Hyoscinsäure weiss und flockig.

Bei der Elementar-Analyse wurde sie nach der Formel $HO + C^{18}H^{18}O^{5}$ zusammengesetzt gefunden. Sie ist also nicht Kraut's Atropasäure $= HO + C^{18}H^{14}O^{3}$, wofür sie Höhn früher halten zu können glaubte, aber wohl mit Lossen's Tropasäure $= HO + C^{18}H^{18}O^{5}$ (Jahresb. für 1866 S. 265) gleich zusammengesetzt, mit der sie Reichard & Höhn aber nicht verglichen haben, so dass sie damit, wenn nicht identisch, so doch als isomerisch erscheint. Dagegen verglichen sie diese Hyoscinsäure mit der Phloretinsäure, welche auch dieselbe Zusammensetzung hat, finden sie damit aber nicht identisch, sondern nur isomerisch.

Das *Hyoscin* war nur zu einem kleinen Theil in die Vorlage mit Wasser überdestillirt, in Folge dessen das Destillat schwach alkalisch reagirte etc. Der grössere Theil davon fand sich in der Masse, woraus mit Aether die Hyoscinsäure ausgeschüttelt worden war. Die Masse wurde mit Aether aufgelöst, die Lösung durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd von Salzsäure befreit, filtrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand in Alkohol aufgelöst, die Lösung durch Kohlensäure von mit aufgelöstem Baryt befreit, filtrirt und verdunstet, wobei das Hyoscin als ein stark narkotisch riechendes öliges Liquidum zurückblieb, welches stark alkalisch reagirte und über Schwefelsäure unter einer Glasglocke allmälig krystallinisch erstarrte. R. & H. bekamen davon jedoch nur 0,3 Grammen. Mit Salzsäure bildete dasselbe ein in Nadeln krystallisirendes Salz, und dieses wiederum mit Platinchlorid ein in schönen rhombischen Tafeln krystallisirendes Doppelsalz, welches sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und fast gar nicht in absolutem Alkohol löst.

Nach der Analyse dieses Doppelsalzes ist das Hyoscin nach der Formel $C^{12}H^{26}N$ zusammengesetzt, und besteht daher die Spaltung des Hyoscyamins nach



$$C^{30}H^{46}NO^{6} = \begin{cases} C^{12}H^{26}N \\ HO + C^{18}H^{18}O^{5} \end{cases}$$

ganz einfach in dem Zerfallen des Hyoscyamins zu Hyoscin und zu Hyoscinsäure, ohne dass dabei Wasser gebunden oder abgeschieden wird.

Aconitinum crystallisatum nennt Duquesnel (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. VIV, 94) ein auf die nachher folgende Weise aus den Knollen von Aconitum Napellus erhaltenes *Aconitin* deswegen, weil es *krystallisirt* und alle seine Vorgänger nur ein amorphes Aconitin erhalten haben, so dass nur Groves (Jahresb. für 1866 S. 98) denselben Körper bekommen zu haben scheint, aber nach einem so complicirten Verfahren und mit so geringer Ausbeute, dass weder ein Fabrikant noch Duquesnel davon Gebrauch gemacht hat. Die Bereitung desselben ist folgende:

Die sorgfältig ausgewählten, getrockneten und pulverisirten Knollen werden mit einem sehr starken Alkohol, dem 1 Procent Weinsäure zugesetzt worden ist, bis zur Erschöpfung extrahirt, der Auszug filtrirt, unter Ausschluss der Luft destillirend völlig von Alkohol befreit, und der Rückstand in Wasser aufgelöst, wobei Fett und Harze, die der Alkohol mit ausgezogen hatte, zurückbleiben und dann durch Filtration entfernt werden. Das Filtrat enthält nun weinsaures Aconitin, Farbstoffe etc. Man schüttelt dasselbe mit Aether aus, welcher die Farbstoffe und andere fremde Substanzen daraus aufnimmt. Die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit wird mit doppelt kohlensaurem Kali oder Natron vermischt, bis dadurch kein Aufbrausen mehr stattfindet und das Aconitin frei geworden ist, welches letztere nun durch Schütteln mit Aether ausgezogen wird, und daraus nach dem Versetzen mit reinem Petroleumäther beim Verdunsten krystallisirt und rein zurückbleibt.

Dieses krystallisirte Aconitin bildet farblose rhombische oder sechsseitige Tafeln. Aus den Lösungen seiner Salze scheidet es sich als ein weisses sehr lockeres amorphes Pulver ab, welches Hydratwasser enthält, was es bei $+100^{\circ}$ ohne Veränderung seines Ansehens verliert. Die geringste Menge bewirkt auf der Zunge innerhalb einiger Minuten ein höchst charackteristisches prikelndes und ein der Radix Pyrethri ähnliches stechend scharfes Gefühl, welchen eigenthümlichen Geschmack auch alle Salze von Aconitin und die pharmacentischen Präparate der Aconitknollen besitzen. Es ist ein von den heftigsten Giften des Pflanzenreichs.

Das Aconitin löst sich in Alkohol, Aether, Benzin und besonders in Chloroform, aber nicht in Glycerin, leichtem und schwerem Petroleum. In Wasser ist es auch bei $+100^{\circ}$ fast ganz unlöslich, aber in Säuren sehr leicht löslich, selbst löst es sich in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser, scheidet sich aber krystallisirt wieder ab, wenn die Kohlensäure an der Luft freiwillig daraus entweicht.

Eine Temperatur bis zu $+100^{\circ}$ übt sowohl auf das wasserfreie und wasserhaltige Aconitin als auch auf die Salze desselben mit Mineralsäuren keine Veränderung aus, erhitzt man es aber in Berührung mit der Luft oder in seiner eignen Extractlösung bis zu $+100^{\circ}$, so verschwindet es (soll wohl „verändert sich dasselbe“ heissen?) theilweise oder ganz. Es ist unter $+100^{\circ}$ nicht flüchtig, aber bei $+130^{\circ}$ zersetzt es sich und scheint sich nur theilweise

dabei zu verflüchtigen. Es dreht die Polarisationsebene des Lichts nach Links, reagirt nur schwach alkalisch, bildet aber Salze mit Säuren, wovon die meisten leicht krystallisiren, und besonders zeichnet sich das *salpetersaure Aconitin* durch die leichte Herstellung und Grösse seiner Krystalle aus.

Die empfindlichsten Reagentien auf Aconitin sind *Phosphorsäure*, *Gerbsäure*, *Jodkalium* und *Kalium-Quecksilberjodid*, aber zur völligen Constatirung des Aconitins müssen auch physiologische Versuche zu Hülfe gezogen werden.

Bei der Elementar-Analyse des Aconitins bekam Duquesnel Resultate, welche er nicht mittheilt, die aber der Formel $C^{54}H^{80}NO^{20}$ entsprechen sollen (im Original stehen zwar nur O^{2}, die aber jedenfalls einen Druckfehler bekunden, da eine Berechnung der Formel O^{20} ergibt. Vgl. den nachher folgenden Artikel „Napellin").

Duquesnel ist geneigt, das krystallisirbare Aconitin als ein Glucosid zu betrachten, und er sucht in der Spaltung desselben die Ursache der bekannten Veränderungen, wodurch die pharmaceutischen Aconit-Präparate ihre medicinischen Eigenthümlichkeiten theilweise oder selbst ganz verlieren.

Ist das Aconitin nun auch gerade kein Glucosid, so weisen die nach Duquesnel im Vorhergehenden mitgetheilten Eigenschaften doch hinreichend aus, dass dasselbe ein sehr leicht veränderlicher oder zersetzbarer Körper ist, wenn auch die Producte davon noch nicht ermittelt vorliegen. In Folge davon scheint man auch wohl vermuthen zu dürfen, dass alle Vorgänger von Duquesnel, welche das Aconitin nur *amorph* bekamen, dasselbe schon durch die Operationen bei der Isolirung mehr oder weniger verändert haben können. Anderseits will es scheinen, wie wenn dieses krystallisirbare Aconitin sowohl schon in der Pflanze während der Vegetation als auch nach Einsammlung derselhen beim unzweckmässigen Trocknen mehr oder weniger verändert werde, und dass es sich dabei analog verhalte, wie das Gentiopikrin (Jahresb. für 1862 S. 33), welches aus der frischen Gentianawurzel leicht krystallisirt erhalten werden kann, aus der getrockneten aber nur als eine amorphe Masse, und ist solches richtig, so würde man vielleicht aus den frischen Knollen mehr krystallisirbares Aconitin erhalten, als aus denselben nach dem Trocknen. Duquesnel bekam aus verschiedenen Knollen je nach ihrer Beschaffenheit entweder gar kein krystallisirbares Aconitin oder aus 1 Pfund derselben von 30 Centigrammen an bis zu 4 Grammen, und beschliesst er daher seine Abhandlung auf Grund seiner Erfahrungen mit Anforderungen zur Erzielung möglichst gut und gleichwirkender Aconitpräparate, welche mit denen von Schroff (Jahresb. für 1870 S. 160) völlig übereinstimmen und von diesem schon vortrefflich motivirt worden sind.

Man soll nämlich auch nach ihm nur gut ausgebildete Knollen von *wildwachsendem Aconitum Napellus* verwenden, und davon nur solche auswählen, welche auf dem Bruch *fasrig* oder besser *hornig*, aber weder mehlig noch schwammig sind.

Man soll daraus für den Arzneigebrauch nur eine *Tinctur* oder ein *Alkoholextract* herstellen und alle anderweitigen Formen verwerfen. Dosen von 1, 2, 3 und darüber Centigrammen des richtigen Alkoholextracts in Gestalt von Pillen oder Syrup sollen nach Hirtz sichere therapeutische Erfolge haben.

Zur rechten Zeit gesammelte Blätter vom *wildwachsenden Aconitum Napellus* können auch angewandt werden, aber die Knollen davon sind vorzuziehen.

Dragendorff (Untersuchungen aus dem pharmac. Institut zu Dorpat 1871 Heft I. p. 62) hat das Aconitin ebenfalls leicht veränderlich gefunden. Unter seiner Leitung hat ferner Günther (das. p. 61 und 73) sowohl das Aconitin als auch das

Napellin (Pseudaconitin) aus Aconitum ferox analysirt und für diese Base sehr abweichende Resultate erhalten, wie denn auch die, welche derselbe für das Aconitin bekam, mit denen von Planta und Duquesnel nicht unerheblich abweichen. Ich will daher hier die von den 3 genannten Analytikern bei den Analysen sowohl des Aconitins als auch des Napellins direct erhaltenen und auf Procente berechneten Resultate neben einander zur Vergleichung aufstellen:

	Aconitin.										Napellin.
	Planta				Duquesnel		Günther				Günther
C..	67,81	68,34	67,75	—	60,21	—	61,54	59,65	60,08	—	66,8
H..	8,82	8,90	8,64	—	7,44	—	7,54	7,33	7,17	—	8,4
N..	3,42	3,42	3,42	—	2,61	—	4,94	4,94	4,94	—	12,3
O..	19,95	19,34	20,19	—	29,74	—	25,98	28,08	27,81	—	12,5

Die von Planta nach seinen Resultaten aufgestellte Formel $C^{60}H^{94}NO^{14}$ gibt bei einer Berechnung C—67,54, H—8,81, N—2,62 und O—21,03. Günther hat für beide Basen keine Formel nach seinen Resultaten berechnet, und das Resultat von Duquesnel ist, wie oben angeführt wurde, nur nach der angenommenen Formel berechnet. Ausser Zweifel gesetzt kann man also die Zusammensetzung des Aconitins noch nicht ansehen, aber so viel scheint klar, dass das Napellin nicht bloss pharmacologisch, sondern auch in der Zusammensetzung sehr wesentlich von dem Aconitin abweicht.

Colchicinum. Die einmal angeregte, vielleicht durch die Angaben von Hübner (Jahresb. für 1864 S. 23) veranlasste Frage, ob die Colchicumsamen mehr *Colchicin* liefern, wenn man sie zur Bereitung desselben fein gemahlen oder ungemahlen anwendet, und ob in Folge dessen die Samen auch für die Bereitung von Vinum Colchici gemahlen oder ungemahlen gebraucht werden müssen, hat Stoeder (Berichten von de Nederlandsche Maatchappy ter bevordering der Pharmacie 4 Volgr. No. 21 Oct. 1871 p. 396) dadurch entschieden, dass er aus einerlei Samen, gemahlen und ungemahlen, den Gehalt an Colchicin auf gleiche Weise quantitativ bestimmte und dasselbe auch bei den Vinum Colchici ausführte, nachdem derselbe mit gemahlenen oder ungemahlenen Samen bereitet worden war.

Gemahlene (gekneusd) Samen nennt Stoeder dieselben, wenn sie zerstampft und durch ein feines Haarsieb (harlekijnzift) geschlagen worden waren, und die Bereitung des Colchicins daraus und aus ungemahlenen Samen geschah dann neben einander auf folgende Weise:

Er zog sie 3 Mal nach einander mit einem Alkohol von 0,903 specif. Gewicht, dem $^1/_{50}$ Schwefelsäure zugesetzt worden war, bei +70° digerirend aus, sättigte die Schwefelsäure in den 3 vermischten und filtrirten Auszügen mit Kalk, filtrirte wieder, neutralisirte das Filtrat genau mit Schwefelsäure und destillirte den Alkohol davon ab. Das übrigbleibende wässrige Liquidum wurde mit kohlensaurem Kali im Ueberschuss versetzt, der dadurch erzeugte Niederschlag abfiltrirt, zwischen Filtrirpapier gepresst, auf einem Wasserbade getrocknet, mit absolutem Alkohol ausgezogen, der filtrirte Auszug mit Thierkohle behandelt, filtrirt, zur Trockne verdunstet, der Rückstand über Schwefelsäure gehörig nachgetrocknet und als Colchicin gewogen. Auf diese Weise bekam Stoeder aus Gemahlenem Samen 2,6 Proc.
Ungemahlenem Samen 1,7 „
Colchicin, woraus die Vortheilhaftigkeit der Anwendung gemahlener Samen von selbst ersichtlich wird. Ob Stoeder unter „ungemahlenem“ Samen *ganze* oder nur etwas zerquetschte Samen versteht, ist nirgends bestimmt gesagt, und scheinen wir wohl unverletzte Samen darunter verstehen zu sollen.

Wie das so erzielte Colchicin beschaffen war, ist nicht bemerkt worden; aber war es auch nicht völlig rein, so gibt die auf einerlei Weise erhaltene Menge doch einen Maasstab für die Beurtheilung. — Die Resultate der Untersuchung des Weins werde ich weiter unten beim „Vinum Colchici“ aufführen.

Einige der Reactionen dieses Körpers, wie sie in chemischen und analytischen Werken angegeben werden, sind ferner von Hager (Pharmaceut. Centralhalle XII, 433) nicht stichhaltig befunden und daher berichtigt worden. Auch hat derselbe in einer Lösung von Carbolsäure in Wasser eines neues Reagens für das Colchicin aufgefunden.

Zu den trüglichen Reactionen gehören vor allen die mit *Kaliumquecksilberjodid*, *Kaliumcadmiumjodid* und *Pikrinsalpetersäure*, welche keine Fällungen mit dem Colchicin hervorbringen sollen. Diese Angabe ist allerdings richtig, wenn die Lösung des Colchicins frei von Säure ist, aber nicht, wenn die Lösung eine Säure enthält, indem dann die beiden ersten Reagentien weisslich gelbe Fällungen oder bei kleinen Mengen eine gelbe Färbung hervorbringen, und Pikrinsalpetersäure z. B. in der schwefelsauren Lösung einen bald zusammen backenden und sich an die Seitenwände des Gefässes harzartig ansetzenden Niederschlag gibt.

Phosphormolybdänsäure gibt mit dem Colchicin einen Niederschlag, der sich in Ammoniakliquor fast farblos, oder bei gleichzeitiger Gegenwart von Colchicein mit schwach bläulicher Farbe wieder auflöst.

Wird eine fast farblose oder schwach gelbliche Lösung des Colchicins in Wasser mit pulverisirtem Braunstein versetzt und darauf mit Schwefelsäure sauer gemacht, dann während eines halben Tages zuweilen einmal durchgeschüttelt und nun filtrirt, so hat man ein gesättigt gelbgefärbtes Filtrat, welches mit phosphormolybdänsaurem Natron einen gelben Niederschlag gibt, der sich in einem Ueberschuss von Ammoniakliquor nur zum Theil mit gesättigt blauer Farbe löst.

Gerbsäure gibt mit einer neutralen oder schwach sauren Lösung des Colchicins einen weisslichen oder gelblichweissen käsigen Niederschlag, der in kalter verdünnter Schwefelsäure fast unlöslich ist, sich aber in verdünnter Essigsäure leicht auflöst. — Das erwähnte neue Reagens ist eine Lösung von

Carbolsäure in Wasser, zu deren Herstellung man 6 Theile reiner Carbolsäure mit 100 Theilen Wasser kräftig durch einander schüttelt und nach einiger Zeit filtrirt. Bringt man nun von diesem Carbolsäure-Wasser etwas zu einer säurefreien oder nur schwach sauren Lösung von Colchicin in Wasser, so erfolgt eine starke weisse Trübung, die auf Zusatz von Säuren verschwindet.

Das Carbolsäurewasser bewirkt ferner in einer völlig säurefreien Lösung von *Nikotin* eine gleich starke Trübung, in einer gleichen Lösung von *Coniin* eine schwache Trübung (nicht bei Gegenwart einer Säure) und in einer Lösung von *Digitalin* nur bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure eine Trübung.

Chinabasen. Neue Salze derselben. Die Verbindungen von *Chinin* und *Cinchonin* mit *Bromwasserstoffsäure* im neutralen und basischen Zustande sind von Latour (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. XII, 91) zu bereiten gelehrt und beschrieben worden. Als noch nicht officinelle Körper weise ich darauf hin.

Chininum sulphuricum. Wie das *schwefelsaure Chinin* beim Verordnen in Mixturen mit verwandelnd darauf wirkenden Zusätzen unvermuthete Phänomene hervorrufen kann, zeigt ein in die Officin von Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 51) zum Anfertigen eingeliefertes Recept, nach welchem aus

15 Gran schwefelsaurem Chinin
1 Drachme Jodkalium
1 „ Eisenchloridtinctur
4 Unzen Wasser, und
1 Unze Ingbersyrup

eine Mixtur hergestellt werden sollte. Als nun dazu das Chininsalz in der Eisenchloridtinctur und das Jodkalium in dem Wasser gelöst und beide Lösungen zusammengemischt wurden, erzeugte sich sofort ein brauner Niederschlag, und entstand dieser auch, wenn das Chininsalz mit Hülfe von ein wenig Schwefelsäure in dem Wasser gelöst und nach Hinzufügung des Jodkaliums die Eisenchloridtinctur zugesetzt wurde.

Anfänglich glaubte Maisch, dass sich die braune Ausscheidung nach einer Angabe von Righini erklären lasse, zufolge welcher eine Lösung von saurem schwefelsauren Chinin durch Jodkalium einen rothen pulverigen Niederschlag hervorbringen soll, aber er überzeugte sich bei darüber angestellten Versuchen sehr bald von der Unrichtigkeit dieser Angabe, indem das Jodkalium gar keine Fällung bewirkte oder nur eine weisse Trübung gab, wenn das schwefelsaure Chinin mit Chinidin verunreinigt war, und nur erst dann eine rothe oder braune Ausscheidung hervorrief, wenn noch ein anderer Körper hinzugesetzt wurde, der, wie in dem vorliegenden Falle das Eisenchlorid oder citronensaures Eisenoxyd etc., aus dem Jodkalium freies Jod oder Kaliumbijodat (KJ^2) erzeugen kann, welche bekanntlich mit Chinin das sogenannte Jodchinin = $C^{40}H^{48}N^2O^4J^2$? hervorbringen, und hat daher Righini bei seinen Versuchen offenbar nicht KJ, sondern KJ^2 angewandt.

Der in der obigen Arzneimischung sich erzeugende braune Niederschlag roch nach Jod, war ohne Zurücklassung von Asche völlig verbrennbar und nach einigen anderen Prüfungen entschieden das genannte Jodchinin, dessen Bildung nun aber leicht, je nachdem man das Chininsalz, Jodkalium und Eisenchlorid der Reihe nach zusammenbringt, etwas verschieden zu erklären ist:

Bringt man zuerst das Jodkalium mit dem Eisenchlorid zusammen, so erzeugen sich daraus, wie eine auffallend dunklere Färbung ausweist, Chlorkalium und Eisenjodid, welches letztere sich dann sofort mit dem bei obiger Vorschrift jedenfalls überschüssigen Jodkalium umsetzt zu Eisenjodür und Kaliumbijodat, und kommt nun das schwefelsaure Chinin hinzu, so bringt dasselbe mit dem KJ^2 schwefelsaures Kali und niederfallendes braunes Jodchinin hervor, und in dieser Art sucht Maisch den Process zu erklären. Bringt man aber die 3 Materialien so nacheinander zusammen, wie bei der zweiten Anfertigung des Recepts verfahren wurde, so ist zwar das Endresultat dasselbe, aber auf einem etwas anderem Wege dazu gekommen:

Löst man nämlich das schwefelsaure Chinin mit Hülfe von ein wenig Schwefelsäure und darauf das Jodkalium in dem Wasser dazu auf, so hat man in der Flüssigkeit schwefelsaures Kali, jodwasserstoffsaures Chinin und überschüssiges Jodkalium; das nun hinzukommende Eisenchlorid erzeugt mit den beiden letzteren ausser Chlorkalium sowohl salzsaures Chinin als auch Kaliumbijodat, die sich dann weiter zu Chlorkalium und niederfallendem Jodchinin umsetzen. — Löst man dagegen nach der ersten Anfertigungsweise des Recepts das Chininsalz in der Eisenchloridtinctur auf, so setzen dieselben sich wohl noch nicht um, kommt aber dann das Jodkalium dazu, so dürfte der Process derselbe werden, wie ihn Maisch vorstellt.

Chininum sulphocarbolicum. Das im vorigen Jahresberichte S. 355 als ein neues Heilmittel angemeldete *sulphocarbolsaure Chinin* wird bereits von Schering (Archiv d. Pharmacie CXCVI, 248)

in seiner Fabrik in Berlin bereitet und 10 Grammen für 1 Thaler angeboten. Schering theilt die Bereitungsweise desselben nicht mit, aber er characterisirt sein Fabrikat folgendermaassen:

Es ist eine gelblichweisse, harzartige, spröde und intensiv bitter schmeckende Masse, die zerrieben ein weisses Pulver bildet, sich leicht in Alkohol, aber schwer in Wasser löst, und mit weniger davon eine zähe, klebrige Masse erzeugt. Von mit Säure versetztem Wasser wird es leicht aufgelöst und die verdünnten Lösungen darin opalisiren stark. Eisenchlorid färbt eine verdünnte Lösung in Wasser tief violett, eine verdünntere dagegen nur röthlich. Wird eine Lösung des Salzes in Wasser mit Salpetersäure gelinde erwärmt, so färbt sie sich durch Bildung der riechenden Modification von Mononitrophenol gelb, und enthält darauf die bis zum Verschwinden des Geruchs gekochte Flüssigkeit daher Pikrinsäure. Diese Reactionen weisen die Sulphocarbolsäure darin aus, und im Uebrigen gibt die Lösung des Salzes in Wasser die bekannten Reactionen auf Chinin.

Chininum tannicum. Nach den Versuchen von Haaxmann (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland pr. 1871 p. 4) geht bei der gewöhnlichen Bereitung des *gallusgerbsauren Chinins* (durch Fällen einer mit Hülfe von Schwefelsäure gemachten Auflösung des schwefelsauren Chinins in Wasser mit einer Lösung von Gallusgerbsäure in Wasser) dadurch sehr erheblich Chinin verloren, dass die freiwerdende Schwefelsäure auf das gerbsaure Chinin auflösend wirkt, und kann dieser Verlust leicht dadurch vermieden werden, dass man das schwefelsaure Chinin ohne Schwefelsäure in der 8- bis 10fachen Menge methylirtem Weingeist (Jahresber. für 1866 S. 326 und für 1868 S. 341) unter Erhitzen auflöst und die Flüssigkeit langsam und unter Umrühren zu einer Lösung von $2^1/_2$ Theil Gallusgerbsäure in 50 bis 60 Theilen kaltem Wasser setzt. Nach einigen Minuten hat sich dann das gallusgerbsaure Chinin so abgesondert, dass man es leicht abfiltriren kann, worauf man es nur einmal mit ein wenig Wasser abwäscht und, wenn auch beim Anstossen des Trichters keine Flüssigkeit mehr abtropft, mit dem Filtrum auf weissem Löschpapier ausbreitet und unter angemessenen Umständen ohne Wärme trocknen lässt. Auf diese Weise bekam Haaxmann ein schönes weisses Präparat.

Es ist klar, dass man den methylirten Weingeist von der Mutterlauge zu einer neuen Verwendung auch wieder abdestilliren kann. Den methylirten Weingeist (d. h. einen mit $^1/_8$ rohem Holzgeist versetzten Aethyl-Alkohol) verwendet Haaxmann wohl nur wegen der Billigkeit, und wo man denselben nicht haben kann, dürfte gewöhnlicher Aethyl-Alkohol wohl dieselben Dienste leisten.

Chinidinum. Da die Abscheidung des *Chinidins* aus dem Chinoidin mittelst Jodkalium, wie sie im Jahresberichte für 1867 S. 280 281 mitgetheilt worden ist, wegen der nöthigen grossen Menge von Wasser etwas umständlich und beschwerlich wird, so

hat De Vrij (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 p. 205) ein einfacheres und practischeres Verfahren dazu aufgesucht und auch in der folgenden Behandlung gefunden:

Man löst allemal 100 Theile des käuflichen Chinoidins in einer Lösung von 50 Theilen Weinsäure in 200 Theilen Wasser unter gelindem Erwärmen auf, rührt die Lösung stark und in der Art, dass der Glasstab fest an den Seitenwänden des Glases herstreift, und stellt dann ruhig. Je nach dem Gehalt an Chinidin erzeugt sich innerhalb einiger Tage ein dickerer oder dünnerer Krystallbrei von saurem weinsauren Chinidin (Jahresber. für 1868 S. 296), aus dem man die Mutterlauge abtropfen lässt und zwar auf Leinwand, zwischen welcher man schliesslich durch gelindes Pressen noch mehr von der Mutterlauge daraus zu entfernen sucht. Die gepresste Krystallmasse wird darauf in der 14fachen Menge siedenden Wassers aufgelöst, die Lösung noch heiss filtrirt, erkalten gelassen und das dabei anschiessende saure weinsaure Chinidin wiederholt in gleicher Art umkrystallisirt, bis es ganz farblos geworden. Aus einem Chinoidin von Howard bekam De Vrij 23 Proc. von diesem Salz als erste noch gefärbte Krystallisation. Eben so bekam De Vrij dieses Salz in gleicher Art auch aus dem Chinoidin von Zimmer, ohne die Menge zu bestimmen. (Aus dem sauren weinsauren Salz kann man begreiflich das reine Chinidin leicht durch Natronlauge abscheiden).

In einem Nachtrage hierzu (am angef. O. S. 354) theilt De Vrij mit Befriedigung die ihm zugegangene Nachricht mit, dass man diese Gewinnungsweise des Chinidins aus Chinoidin schon im Grossen anwende und bereits Hunderte von Pfunden desselben in dieser Art erfolgreich behandelt habe, und er schliesst daran die ganz richtige Bemerkung, dass sich in Folge dessen das

Chinoidinum des Handels allmälig immer ärmer an Chinidin erweisen werde, und dass, wenn man nach seiner Methode kein Chinidin darin mehr auffinde, solches nicht in einer Unbrauchbarkeit seines Verfahrens, sondern darin begründet sey, dass man das Chinidin daraus schon fabrikmässig abgeschieden habe.

Auf ein so wesentlich entseeltes Chinoidin werden wir daher besonders von jetzt an für den Arzneigebrauch ganz strenge zu fahnden haben, und wie man das daraus gewonnene Chinidin im Handel zu verwerthen streben wird, dürfte leicht zu errathen seyn.

Quinium. Wie schon S. 61 und 68 dieses Berichts angedeutet, so hat man an den Plätzen der Cinchonen-Pflanzungen sowohl im Englisch- als auch im Holländisch-Indien die Fabrikation eines Präparats in die Hand genommen, für welches ich den gebrauchten Namen *Quinium* aus nachher folgenden Gründen beizubehalten vorgeschlagen habe, und zu dessen Bereitung Moens in Weltevreden (Batavia) ein Verfahren ermittelt und mitgetheilt hat.

Als Material dazu dienten die Abfälle, welche bei der Gewinnung der Chinarinden in den Plantagen auf Java erhalten werden und sich dort bereits schon sehr angehäuft hatten, nament-

lich 1) unansehnliche und daher nicht verkäufliche Rindenstücke, 2) Rinden von abgestorbenen Chinabäumen und 3) Rinden von Aesten und Zweigen derselben, welche durch einander zu grobem Pulver zerstampft Moens zur Verfügung gestellt wurden mit der Aufgabe, irgend eine Verwerthung derselben, wenn auch nur für Holländisch-Indien, zu erforschen.

Zunächst dachte Moens daraus eine medicinisch anwendbare *Tinctur* oder ein davon bei der Abdestillation des gewiss oft unerwünschten Alkohols zurückbleibendes zweckmässiges *Alkoholextract* erhalten zu können, kam aber bald davon wieder zurück, weil er fand, dass diese allerdings einfach daraus zu erhaltenden Arzneiformen zu viele den Zweck beeinträchtigende fremde Körper und vor allem so viele Gerbsäure enthielten, dass in einer Probe gegen 1 Theil Chinabasen selbst 4,5 Theile Gerbsäure gefunden wurden.

Dann zog Moens die leichte und billige Herstellung eines Präparats daraus in Erwägung, welches der weiter unten in diesem Bericht characterisirten und „Acide quinopicrique" genannten Specialität entsprechen würde, liess aber dessen Herstellung wegen der schweren Löslichkeit der pikrinsalpetersauren Chinabasen und wegen der giftigen Wirkung der Pikrinsalpetersäure ohne Versuche wieder fallen.

Von bekannten, einfach und billig herstellbaren Chinarinden-Präparaten blieb daher nur noch das von Delondre & Bouchardat sehr empfohlene, aber bisher, wie es scheint, unverdienter Weise allerwärts unbeachtet gebliebene *Chinium* (Panchrestum Chinae. — Jahresb. für 1856 S. 42) zu berücksichtigen übrig, und glaubt er auf folgende Weise ein solches empfehlenswerthes Präparat erzielt zu haben:

Das zur Disposition gestellte grobe Rindenpulver wurde durch Absieben und Zerstampfen der zurückgebliebenen Rindenstückchen zweckmässig feiner gemacht, dann ein Gemenge von 20 Pfund desselben und 10 Pfund trocknem Kalkhydrat ($\dot{C}a\dot{H}$) mit Alkohol von 0,852 specif. Gewicht gleichförmig eingeweicht, die Masse einige Tage lang maceriren gelassen, nun in vier ausgehölte und zu einer Art von Verdrängungs-Apparat construirte Stämme von Bambu-Bitung vertheilt und so lange Alkohol von 0,852 deplacirend durchgehen gelassen, bis derselbe fast farblos und nicht mehr bitter schmeckend daraus ablief. Die 4 Stämme waren dabei so übereinander placirt, dass die aus dem obersten Stamm abfliessende Flüssigkeit den zweiten, dann den dritten und schliesslich den vierten extrahirend passiren musste. Der gesammte Auszug betrug etwa 18 Litres, und er liess beim Abdestilliren des Alkohols das Quinium genannte Präparat zurück in Gestalt einer braunen harzähnlichen, beim Erkalten hart werdenden Masse. Um nichts davon in der schon so extrahirten Masse stecken zu lassen, wurde dieselbe noch mehrere Male nach einander bis zur völligen Erschöpfung mit dem abdestillirten Alkohol in gleicher Weise de-

placirend behandelt. Aus den 20 Pfund Rindenpulver wurden in dieser Weise zusammen 0,82 Pfund Quinium = 4,1 Procent von der Rinde erhalten. Moens musste sich zu der Zeit noch mit sehr mangelhaften Geräthschaften behelfen und ist er der Ansicht, dass sich mit noch herbeizuschaffenden zweckmässigeren Vorkehrungen ein besseres Resultat erzielen lassen und namentlich ein geringerer Verlust an Alkohol heraustellen werde.

Moens ist der Meinung, dass das so von ihm dargestellte Präparat völlig mit dem Chinium von Bouchardat & Delondre übereinstimme. Dies würde allerdings wohl angenommen werden können, wenn man, wie er annimmt, alle möglichen südamerikanischen Chinarinden willkührlich dazu verwenden wollte. Aber dem ist doch nicht ganz so; schon B. & D. verlangten dazu nur gewisse werthvolle Chinarinden (Jahresb. für 1855 S. 39) einzeln oder nach ihrem bekannten Gehalt an Chinabasen gemengt, und normirte darauf Labarraque (s. den zuerst citirten Jahresbericht) nach den Forderungen derselben in dem fertigen Präparat den Gehalt an reinem Chinin zu 19,85 Proc. und den an reinem Cinchonin zu 5,45 Procent, indem er zugleich sehr schön lehrte, wie man ein solches Product aus den verschiedenartigsten südamerikanischen Chinarinden leicht *constant* und nur dadurch empfehlenswerth herstellen und sich gerade so einen wichtigen öconomischen Vortheil realisiren könnte. Das Präparat von Moens kann also nur wegen der gleichen Bereitung, nicht aber in seiner Beschaffenheit mit dem Präparat von B. & D. für identisch erklärt werden, und daher habe ich ihm den von Moens dafür gebrauchten Namen *Quinium* gelassen, um es dadurch von dem Präparat von B. D. & L. zu unterscheiden, welche französischen Chemiker ihr Product zwar auch „Quinium" nannten, wie in der französischen Literatur immer nur *Quina, Quinin* etc. vorkommt, während überall nur *China*, *Chinin* etc. geschrieben wird, aus welchem Grunde ich schon damals den Namen „Quinium" in „Chinium" umänderte, der uns nun aber sehr gut zur Kennzeichnung dienen kann, wie ich bereits S. 61 d. Ber. vorgeschlagen habe, und noch zweckmässiger würde es seyn, wenn man das Präparat der französischen Autoren mit dem auch schon von denselben gebrauchten Namen *Panchrestum chinae* bezeichnen wollte. Ausserdem werden die disponibeln Abfälle nicht immer gleiche seyn und daher bei einerlei Bearbeitung ein in der Mischung mehr oder weniger wechselndes Präparat liefern. Moens fühlt dieses selbst und bemerkt er daher an einer Stelle, dass die Summe aller Chinabasen in seinem Präparat auch bei Anwendung ungleich beschaffener, d. h. von verschiedenen lebenden und abgestorbenen Chinabäumen herstammenden Abfälle sich wohl immer ziemlich gleich bleiben werde, nicht aber das relative Gewichtsverhältniss der verschiedenen Basen, und dass er es daher für zweckmässig halten müsse, immer nur grosse Mengen von den Abfällen auf einmal zu verarbeiten, das Product daraus jedes Mal auf seinen summarischen und relativen Gehalt von den verschiedenen Chinabasen zu prüfen

und diesen Gehalt bei dem Abgeben desselben aus der Fabrik genau daran zu vermerken.

Moens hat ferner das nach seiner Methode bereitete Quinium analysirt und darin nach Procenten gefunden:

Chinin	17,20
Chinidin	4,53
Cinchonin	7,90
Cinchonidin	1,10
Amorphe Chinabase	20,45
Chinovin (Chinovabitter)	4,60
Unorganische Körper (Asche)	1,05
Wasser	15,83

Das Präparat enthält also nur 27,34 Proc. andere extrative Bestandtheile aus den Rinden und so viele Chinabasen, in Summa = 51,18 Procent, dass es ohnstreitig alle Beachtung verdient, zumal in der Voraussetzung, dass alle darin vorkommenden Chinabasen sich in ihren Wirkungen einander sehr nahe (Jahresb. für 1870 S. 123) ersetzen, wie solches Moens anzunehmen sich berechtigt glaubt. Eine befriedigende Vergleichung dieses Präparats mit dem von B. & D. gestattet das Resultat der Analyse nicht, weil in dem Chinium derselben der Gehalt an den ausser Chinin und Cinchonin darin sicher auch vorkommenden anderen Chinabasen nicht bestimmt worden ist, man also auch den Gehalt an anderen extractiven Stoffen nicht beurtheilen kann, und man vermag nur zu sagen, dass das Quinium von Moens relativ weniger Chinin und viel mehr Cinchonin enthält, wie das Chinium, und dass in diesem letztern vielleicht nicht so viel von den anderen Chinabasen, namentlich nicht von der amorphen Base vorkommen dürfte.

Während der Operationen zur Bereitung des Quiniums hat Moens nebenbei auch das dazu angewandte gepulverte Rindenmaterial analysirt und durch eine vergleichende Berechnung der Resultate mit der Ausbeute und der Zusammensetzung von dem Quinium gefunden, dass er in dem Material nichts Wichtiges hatte stecken gelassen, dass auch die relativen Verhältnisse der Chinabasen in dem Quinium dieselben geblieben waren, und dass folglich dieselben durch die Operationen keine Veränderung in ihren Eigenschaften erfahren hatten.

Endlich beschäftigt sich Moens noch mit Formen, in welchen das von ihm erzielte Quinium zweckmässig als Arzneimittel dispensirt werden könne.

Eine directe Anwendung in Pulvern und Pillen hält er wegen der schweren Löslichkeit der darin vorkommenden Chinabasen und der dadurch bedingten trägen Wirkung derselben nicht für gerathen. Dagegen erhält man ein wirksames Product, wenn man das zerkleinerte Quinium genau mit soviel Salzsäure, wie zur Sättigung der Chinabasen darin zu Salzen erforderlich ist, in der Weise behandelt, dass man die berechnete Salzsäure mit 2 Theilen Wasser verdünnt, auf das Quiniumpulver giesst, unter öfterem Durchrühren

2 Tage lang maceriren lässt und nun die Masse unter Umrühren auf einem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der Berechnung der nöthigen Menge von Salzsäure soll man summarisch für alle vorhandenen Basen das Atomgewicht von Cinchonin (das niedrigste aller der Basen) nach der Formel $C^{40}H^{48}N^{2}O^{2}$ zu Grunde legen (dieses Atomgewicht ist = 3854,44 und 100 Theile des Gemisches der Basen bedürften demnach 11,84 Theile reiner oder 47,36 Theile einer 25procentigen Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht, und würden danach 100 Theile des Quiniums von Moens für die darin vorkommenden 51 Proc. Chinabasen mit 6,04 Th. reiner oder 24,16 Th. wasserhaltiger Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht zu bearbeiten seyn). Diese Form hat Moens

Quinium muriaticum genannt, dasselbe ist sehr hygroscopisch (wahrscheinlich wegen des Gehalts an salzsaurem Chinidin), in Folge dessen das Pulver davon ähnlich wie das von Aloe bald zusammenbackt. Zu Pillen braucht man dasselbe nur zu erwärmen und nach Erweichung feines Chinarindenpulver einzuarbeiten, z. B. 1 Unze (480 Gran) mit 4 Scrupel von dem letzteren, um daraus 240 Pillen herzustellen, deren jede dann 2 Gran Quinium enthält. Die Pillen sind etwas hygroscopisch und verlieren leicht ihre Form an der Luft. — Eine

Tinctura Quinii wird erhalten, wenn man 1 Theil Quinium in 10 Theilen Alkohol von 0,878 spec. Gewicht digerirend auflöst, wobei die unorganischen Bestandtheile mit einer Spur Cinchonin zurückbleiben und zuletzt abfiltrirt werden. — Als Prophylacticum empfiehlt Moens eine Portion Brantwein, wie sie ein Soldat auf Märschen und auf den Kriegsfuss täglich bekommt, mit 1 Drachme dieser Tinctur zu vermischen.

Ueber die Bereitung eines solchen Präparats in Englisch-Indien ist Ref. nichts Specielles bekannt geworden. Sie dürfte aber auch hier wohl dieselbe oder ihr doch ganz ähnlich seyn, und nach einigen Andeutungen scheint man hier darans ein Quinium sulphuricum in ähnlicher Art für die Dispensation herzustellen.

Bliebe der Gebrauch dieser Quinium-Arten schliesslich auch nur auf die Länder beschränkt, worin die Cinchonen-Culturen unterhalten und noch neu unternommen werden, so würde dadurch doch schon ein grosser Vortheil für jene Länder erreicht seyn, indem sie die grossen Summen sparen, welche sie bisher für die südamerikanische China und die Präparate daraus ausser Land führen mussten, und für andere Länder, weil diesen durch jene Concurrenz die Benutzung der südamerikanischen China und Präparate dauernder und billiger gesichert bleibt.

Caffeinum. Wie man das *Caffein* sehr einfach und billig als Nebenproduct beim gewöhnlichen Rösten des Caffees gewinnen kann, hat Thompson (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 704) nachgewiesen, so dass nun der Anwendung dieses seiner Ansicht nach sehr werthvollen Arzneimittels kein Hinderniss mehr im Wege steht. Er will nämlich gefunden haben, dass der ganze (?) Gehalt an

Caffein aus den Caffeebohnen sich verflüchtigt hat, noch ehe dieselben zum Gebrauch völlig geröstet sind. Zum Auffangen desselben empfiehlt er eine rotirende Caffeetrommel, in der sich aber keine durchgehende feste Achse befindet, an deren einem Ende aber ein Tubus angebracht ist, in welchem man eine etwas weite und 3 Fuss lange Glasröhre befestigt, worin sich dann das absublimirende Caffein condensirt, ohne dass dieselbe noch besonders abgekühlt wird. Zur Reinigung des condensirten Caffeins wird dasselbe auf die gewöhnliche und wohl bekannte Weise behandelt. Aus 1 Pfund Caffee bekam Thompson auf jene Art durchschnittlich 75 Grains Caffein, und er berechnet, dass die 13000 Tonnen Caffee, welche allein in England alljährlich consumirt werden, 140 Tonnen Caffein alle Jahr liefern würden, wenn man dasselbe daraus beim Rösten sammeln wolle. — Dass Caffein aus Caffeebohnen durch Sublimation im unreinen Zustande erhalten werden kann, ist übrigens schon lange bekannt, aber bisher hat noch Niemand darauf aufmerksam gemacht, dasselbe überall beim Rösten des Caffee's zu sammeln, wobei man es folglich umsonst gewinnen kann.

Bei dieser Gelegenheit hat Thompson gefunden, dass das Caffein in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali völlig unlöslich ist, so wie auch eine sehr *characteristische Reaction* auf Caffein entdeckt, welche darin besteht, dass das Caffein, wenn man es in wenig Wasser löst, in die Lösung die Gase einleitet, welche sich aus chlorsaurem Kali durch Salzsäure entwickeln, und die Flüssigkeit dann auf einem Wasserbade verdunstet, einen blutrothen Rückstand liefert, der sich in wenig Wasser mit prachtvoll scharlachrother Farbe (einer guten rothen Tinte ähnlich) auflöst. Durch diese Reaction soll man den Tausendsten Theil eines Grans Caffein nachweisen können.

Thompson nennt hier die Base aus dem Caffee *Thein*, aber nach den Mittheilungen im Jahresberichte für 1868 S. 298 und 531, will es scheinen, wie wenn Caffein und Thein doch nicht identische Körper sind, wie noch meist angenommen wird.

Buxinum sulphuricum. Zur Bereitung des in Italien in Gebrauch gekommenen *schwefelsauren Buxins* (Jahresb. für 1869 S. 125) gibt Barbaglia (Berichte der deutsch. chem. Gesells. zu Berlin IV, 757) das folgende Verfahren an:

Die Blätter und grünen Zweige des Buxbaums werden zerkleinert, dann mit Schwefelsäure-haltigem Wasser extrahirt, der abgeschiedene Auszug mit kohlensaurem Natron oder Kalkmilch im Ueberschuss versetzt, der dadurch entstandene Niederschlag gewaschen, getrocknet, mit absolutem Alkohol ausgezogen und von dem filtrirten Auszuge der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand dabei wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, das Parabuxin (bleibt dieses dabei vielleicht ungelöst?) entfernt und die Flüssigkeit bei +40 bis 50° wieder mit kohlensaurem Natron ausgefällt. Das nun ausgeschiedene Buxin wird gut ausgewaschen, in Wasser suspendirt und durch hineingeleitete Kohlensäure zur Auflösung gebracht.

Wird dann diese Lösung gekocht, so scheidet sich ein Harz ab, und nach dem Abfiltriren desselben, schlägt Ammoniakliquor nun reines weisses Buxin nieder, welches gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure in schwefelsaures Buxin verwandelt wird.

Ureum. Für den *Harnstoff* hat Popp (Annal. der Chem. und Pharmac. CLVIII, 116) eine eben so unerwartete als reiche Quelle aufgefunden, nämlich in den Excrementen der ägyptischen Fledermäuse, indem dieselben davon 80 Procent enthalten, und daher offenbar den Harn dieser Thiere betreffen.

In den Excrementen der europäischen Fledermäuse konnte Popp dagegen weder Harnstoff noch Harnsäure und Oxalsäure auffinden, und sind sie daher nur der Koth von denselben.

Wo dort der Koth und hier der Harn der Fledermäuse geblieben, muss noch weiter erforscht werden.

3. Eigenthümliche organische Körper.

Santoninum. Harley (Pharmac. Journ. and Transct. 3 Ser. I, 667) macht darauf aufmerksam, dass die Wirkungen des *Santonins* gegen Würmer durch seine schwere Löslichkeit in Wasser sehr geschwächt würden, und hält er es daher am zweckmässigsten, dasselbe in Gestalt einer Lösung zu dispensiren, und eignet sich hierzu am besten eine Lösung desselben in Natronbicarbonat, welche auf die Weise erhalten wird, dass man 20 Gran Natronbicarbonat in 3 Unzen Wasser löst, die Lösung nahe bis zum Sieden erhitzt und in dieser Temperatur erhält, während man 12 Gran Santonin allmälig, jedesmal zu 2 Gran zugesetzt, sich darin auflösen lässt. Nach Verlauf von etwa $^1/_2$ Stunde ist die Lösung vollendet dabei aber auch auf 2 Unzen verdunstet und, wenn sie sich nicht dazu reducirt hat, muss man dazu weiter verdunsten, damit jede Unze der Flüssigkeit 6 Gran Santonin enthält und nach diesem Gehalt sicher verordnet werden kann.

Die Lösung ist klar, stabil, geruchlos und schmeckt nur etwas alkalisch. Säuren scheiden das Santonin daraus ab.

Offenbar aus demselben (aber nicht erwähnten) Grunde empfiehlt Donde (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 451) die folgenden beiden Präparate von Santonin als gute und wirksame Wurmmittel:

Natron santonicum. Dieses Salz wird nach ihm erhalten, wenn man 1 Theil Santonin in 2 Theilen Natronlauge und 6 Theilen Wasser unter Erwärmen bis +70° oder 80° auflöst und die klare Lösung in gelinder Wärme angemessen verdunstet, worauf das *santonsaure Natron* beim Erkalten in prismatischen Krystallen mit schiefer Basis anschiesst, welche nur schwach bitter schmecken, sich in $1^3/_4$ Theile Wasser lösen und 54 Procent Santonin enthalten sollen. — Wird dagegen die Lösung bis zu einem starken Salzhäutchen verdunstet, so schiesst daraus ein anderes Natronsalz in

nadelförmigen und perlglänzenden Krystallen an, welche 60 Proc. Santonin enthalten sollen.

Das Natron scheint sich also in mehreren Verhältnissen mit den Santonin verbinden zu können, denn jene beiden Salze entsprechen nicht der für santonsaures Natron in chemischen Lehrbüchern angenommenen Formel = $NaO + C^{30}H^{36}O^{6} + 8HO$, indem diese 70,51 Procent Santonin einschliesst.

Syrupus Natri santonici. Zu diesen Syrup soll man einerseits 30 Grain santonsaures Natron in 1 Unze reinem Wasser lösen, anderseits 18 Unzen Syrupus simplex bis zu 1,285 specif. Gewicht verdunsten, dann einige Minuten lang erkalten lassen und nun mit jener Lösung vermischen. Dieser Syrup schmeckt nicht bitter und enthält in jeder Unze 1 Gran Santonin.

Diesen Syrup hat Donde angeblich schon vor 9 Jahren bereitet und in den Handel gebracht. — Wegen der Leichtlöslichkeit hat übrigens auch schon Hautz (Schmidt's Jahrbücher LXXII, 172) das santonsaure Natron in Deutschland empfohlen.

Glycyrrhizinum. Die bisher zur Bereitung des *Glycyrrhizins* angegebenen Methoden liefern nach Hirsh (Proceedings of the americ. pharmac. Association XVIII, 133) dasselbe entweder nicht rein oder umständlich und unpractisch. Dagegen erhält man es nach ihm auf zweifache Weise sehr leicht pharmaceutisch verwendbar:

Entweder versetzt man einen aus Süssholz mit heissem Wasser gemachten Auszug mit Essigsäure, verdunstet zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit Alkohol, neutralisirt in der Lösung die Essigsäure mit kohlensaurem Natron und verdunstet, wobei man auskrystallisirendes essigsaures Natron entfernt, so dass schliesslich reines Glycyrrhizin in der Lösung bleibt uud durch Verdunsten daraus erhalten wird.

Oder man zieht die Süssholzwurzel deplacirend mit siedendem Alkohol aus, filtrirt das Percolat, verdunstet es bis fast zur Trockne, löst in Alkohol wieder auf und verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockne.

Bekanntlich verwendet man das Glycyrrhizin zur Verdeckung des bitteren Geschmacks verschiedener Arzneikörper, und hat Hirsh in dieser Beziehung gefunden, dass z. B. 1 Theil davon genügt, um den bitteren Geschmack von 4 Theilen Bittersalz und des Alkoholextracts von 20 Theilen Caffee hinreichend zu maskiren.

Da der Geschmack durch den Einfluss auf die Gefühlsnerven bedingt ist, so kann er nur durch chemische Veränderung der den Einfluss bewirkenden Körper oder durch eine lokale eigenthümliche Affection der Geschmacksnerven beseitigt werden. Bei dem Bittersalz, welches durch das Glycyrrhizin nicht chemisch verändert wird, kann nur die letztere Ursache der Geschmacksverdeckung angenommen werden, und zwar dadurch, dass das Glycyrrhizin die Proteinstoffe des Speichels coagulirt, von welcher Fähigkeit sich

Hirsh auch durch einen besonderen Versuch überzeugte, dass das Coagulum die Berührung des Bittersalzes mit den Geschmacksnerven verhindert, diese also nur scheinbar unempfindlich gegen den Geschmack desselben gemacht werden. Dass diese Erklärung die richtige ist, folgt auch daraus, dass andere Körper, welche Proteinstoffe zu coaguliren vermögen, den Geschmack maskirend wirken, nur schmecken dieselben meist selbst widrig oder sind der Gesundheit schädlich, wie z. B die Carbolsäure, während carbolsaures Glycerin den Geschmack von Bitterstoffen ohne einen Nebengeschmack verdeckt, namentlich den von Bittersalz, Wermuth, Caffee etc.

4. Alkohole.

a. Dreiatomige Alkohole.

Amylum jodatum solubile. Durch eine Reihe sorgfältiger Versuche hat Petit (Journ. de Pharm. et de Ch. 4e Sér. XII, 86) nachgewiesen, dass die *wahre und rein blaue lösliche Jodstärke* eine begrenzte chemische Verbindung ist und der Formel $(C^{10}H^{18}O^{9})^{20}+J$ entspricht, zufolge welcher die Stärke bei der Bindung des Jods nicht unverändert bleibt, sondern, wenn man das Atom derselben = $C^{10}H^{20}O^{10}$ setzt, für jedes Atom 1 Atom Wasser abgibt und dass dann allemal 20 Atome von dem isolirt noch unbekannten Product 1 Aequivalent Jod chemisch binden, ähnlich also wie unter den Umständen, unter welchen die Stärke mit Salpetersäure das Xyloidin = $C^{10}H^{18}O^{9}+NO^{5}$ hervorbringt (Jahresber. für 1862 S. 172), wiewohl hier *jedes* Atom des noch unbekannten Products 1 Atom Salpetersäure bindet.

Die reine Verbindung wird einfach auf die Weise erhalten, dass man 10 Theile reines Jod in der dazu nöthigen Menge von Aether auflöst, die Lösung auf 100 Theile reine Waizenstärke giesst und diese mit derselben verreibt, bis sich aller Aether davon verflüchtigt hat. Darauf wird die Masse in einer Porcellanschale auf einem Wasserbade, dessen Wasser im Sieden erhalten wird, unter häufigem mischenden und wieder ausbreitenden Umrühren etwa 1/2 Stunde oder so lange erhitzt, bis die anfänglich reichlich weggehenden Joddämpfe nur noch so wenig auftreten, um kaum noch durch darüber Gehaltenes mit Kleister bestrichenes Papier erkannt werden zu können.

Sieben in dieser Art hergestellte ungleich grosse Präparate zeigten sich bei der Analyse völlig gleich und nach der obigen Formel zusammengesetzt, wonach der Körper $C^{10}H^{18}O^{9}$ davon 96 und das Jod 4 Procent im Gewicht beträgt. (Es sind also von dem angewandten Jod etwa 2/3 weggedunstet worden, so dass es sich wenigstens bei grösseren Mengen wohl der Mühe lohnt, sie in geeigneter Weise aufzufangen, und auch zu versuchen, ob ein so grosser Ueberschuss auch wirklich erforderlich ist und ob man

ihn nicht ohne Nachtheil etwas vermindern könnte. Ohne einen gewissen Ueberschuss an Jod gelingt die Hervorbringung des richtigen Products übrigens nicht, denn als Petit der obigen Formel genau entsprechende Gewichtsmengen von Stärke und Jod in sonst gleicher Art behandelte, bekam er ein nur violett gefärbtes und in Wasser völlig unlösliches Product, in Folge dessen er den Ueberschuss für nothwendig erklärt).

Das richtige Präparat sieht schwarz aus, haftet nicht an Papier, färbt Aether kaum gelb, und löst sich leicht, vollkommen und mit prachtvoll blauer Farbe in warmem Wasser. Es enthält folglich weder überschüssiges und gerade nicht chemisch gebundenes Jod, noch erhebliche Mengen von Joddextrin, wie solches bei dem Präparat nach allen bisherigen Bereitungsweisen mehr oder weniger der Fall ist oder wenigstens angenommen wird, so dass es selbst fraglich erscheint, ob man das nach Petit hergestellte Präparat medicinisch anwenden dürfe. — In französischen Officinen wird die lösliche blaue Jodstärke meist nach der Vorschrift von Soubeiran bereitet und zwar in der Weise, dass man 9 Theile von dem oben erwähnten *Xyloidin* (amidon nitrique) in einem Mörser mit 2 Theilen *Wasser* genau durchfeuchtet, dann 1 Theil *Jod* in kleinen Portionen nach einander und unter stetem Reiben zufügt, die gleichförmige Mischung in einen Kolben schüttet und diesen 1½ Stunden lang unter öfterem Durchrütteln der Masse darin in siedendes Wasser eingetaucht erhält. Dass in dem Product neben der Jodstärke viel Joddextrin enthalten ist, kann schon leicht aus der Anwendung von Xyloidin gefolgert werden (aber welchen Weg nimmt die Salpetersäure darin? geht dieselbe daraus ganz fort? diese Fragen sind meines Wissens noch nicht beantwortet worden). Das Product enthält 10, also 6 Procent Jod mehr, wie das nach Petit's Vorschrift, und dass dieses Plus nur lose gebunden ist, folgt nach Petit daraus, dass es sehr an Papier haftet und Aether eine dunkelbraune Farbe ertheilt. Petit fand ferner, dass es sich in Wasser nur theilweise auflöst, dass das Ungelöste beim Filtriren auf dem Filtrum bleibt und das Filtrat eine violett rothe bis dunkelblaue Farbe haben kann, während die Lösung seines Präparats immer völlig klar und rein dunkelblau ist und nichts auf einem Filtrum zurücklässt. Und dass endlich die violette Farbe der Lösung des nach Soubeiran's Vorschrift bereiteten Präparats vom überschüssigen und nur lose gebundenen Jod herrührt, weist Petit dadurch nach, dass die rein blaue Lösung seines Präparats violett wird, wenn man ihr Jod zufügt, aber wieder rein blau, wenn man darauf Kleister zusetzt. Dass das Präparat nach Soubeiran ungleich mehr Jod lose gebunden zurückhält, sucht sich Petit aus dem Zusatz von Wasser zu erklären, welches die Verflüchtigung des Jods verhindere oder doch sehr verzögere. Nach der Vorschrift von Soubeiran sollte das Jod 10 Procent von dem Product nach derselben enthalten, aber Petit hat den Gehalt nicht so gross und ausserdem veränderlich gefunden.

Aehnliche Verhältnisse, wie das Präparat von Soubeiran, wird auch das Product involviren, welches nach der im Jahresberichte für 1868 S. 311 mitgetheilten Original-Vorschrift von Quesneville erhalten wird, und nur in sofern davon abweichen, als hier reine Stärke und nicht Xyloidin angewandt wird. Es dürfte also auch nicht die ihm beigelegten 10 Proc. Jod immer constant enthalten, und in sofern würde es jedenfalls zweckmässiger seyn, die constante Jodstärke von Petit als Heilmittel einzuführen und, wenn der Arzt, wiewohl sehr wahrscheinlich, seine Rechnung auf die bisher angenommenen 10 Proc. Jod macht, davon so viel mehr anzuwenden, so namentlich zur Herstellung des

Syrupus amyli jodati, in welcher Form die lösliche Jodstärke ja nur gewöhnlich angewandt wird. Petit empfiehlt dazu in 345 Theilen heissem Wasser zuerst 25 Theile der nach seiner Methode bereiteten Jodstärke und darauf 635 Theile Zucker aufzulösen. Dieser Syrup würde also constant 1 Promille Jod enthalten. Nach allen anderen bisher üblichen Vorschriften suchte man bekanntlich eine lösliche Jodstärke mit vermeintlich 10 Proc. Jod herzustellen, um damit einen Syrup zu bereiten, der dann 2,5 Promille Jod enthalten sollte, ein Gehalt, der aber danach gewiss nie so genau erhalten wird, wie es mit Petit's Jodstärke der Fall seyn würde, wenn man von derselben entsprechend mehr in den Syrup bringen wollte. Inzwischen ist dabei nicht zu übersehen, dass ein solcher Syrup auch Jodwasserstoff enthalten wird, am allerwenigsten wohl durch Petit's Jodstärke, dagegen veränderlich mehr durch die nach Anderer Bereitungsweisen, indem bekanntlich die Jodstärke beim Erhitzen sich entfärbt, theils durch Verflüchtigung von Jod und theils durch Erzeugung von Jodwasserstoff, welcher je nach den Umständen mehr oder weniger zurückbleibt, und hat also dieser auch eine medicinische Bedeutung in dem Syrup, so würde derselbe mit Petit's Jodstärke nicht völlig seine erprobte Beschaffenheit erlangen.

Ueber die *Entfärbung* der Jodstärke beim Erhitzen hat Petit ebenfalls einige Versuche angestellt und unerwartet gefunden, dass sie unter Entwickelung von Jod noch nicht stattfindet, wenn man die Jodstärke trocken oder in concentrirter Lösung einer Temperatur von +100° aussetzt, dagegen bei um so niedrigerer Temperatur, je verdünnter eine Lösung derselben ist, so dass sie selbst schon bei +30° erfolgen kann. Es ist ferner bekannt, dass eine bereits farblos gewordene Lösung der Jodstärke sich beim Erkalten wieder färben kann, wenn die Verwandlung der Jodstärke in Dextrin, Traubenzucker etc. noch nicht völlig erfolgt ist, und hält Petit die Erklärung darüber von Magnes Lahens (Jahresb. für 1852 S. 141) für richtig.

Dextrinum. Ein *reines Dextrin* zur Bereitung der trocknen narkotischen Extracte (Jahresb. für 1870 S. 471) kann man nach Schering (Archiv der Pharmacie CXCVI, 249) aus dem käuflichen unreinen Dextrin leicht gewinnen, wenn man dasselbe in

nicht zu vielem Wasser löst, die Lösung filtrirt und das klare Filtrat mit starkem Alkohol vermischt. Das aufgelöste Dextrin scheidet sich dabei als eine zähe Masse aus, welche getrocknet und gepulvert ein völlig reines und geruchloses Dextrin darstellt. In Folge dieser Reinigungsweise ist der Preis, wofür es Schering abgibt, noch ziemlich hoch, aber derselbe beschäftigt sich wegen starker Nachfrage mit Verbesserungen in den Einrichtungen zur Bereitung und hofft, das reine Dextrin bald billiger offeriren zu können.

In dem käuflichen Dextrin hat Schering bis zu 20 Procent in Wasser unlöslicher Stoffe und ausserdem Fruchtzucker (Traubenzucker?) gefunden und knüpft er daran die Bemerkung, dass es für die Extracte ganz unbrauchbar sey, weil dieselben wegen der hygroscopischen Beschaffenheit des Zuckers feucht würden und dann verdürben, und die unlöslichen Bestandtheile ähnliche Uebelstände bei einer Verwendung zu Mixturen etc. herbeiführten, wie früher das Süssholzpulver. Bei dem Auflösen in Wasser bleiben die unlöslichen Beimischungen natürlich zurück und dann auf dem Filtrum, worauf aus dem Filtrat der Zucker durch Alkohol nicht mit abgeschieden wird.

Eine ähnliche Reinigungsweise des käuflichen unreinen und zur Bereitung der trocknen narkotischen Extracte (s. weiter unten den Artikel „Extracta narcotica sicca") durchaus unbrauchbaren Dextrins ist auch von Jassoy (Archiv der Pharmacie CXCIV, 237) angegeben worden.

Derselbe löst das käufliche Dextrin in der 6 bis 8fachen Menge kalten reinen Wassers, lässt die Lösung 24 Stunden lang ruhig stehen und filtrirt sie nun durch lockeres Löschpapier klar ab, was immer sehr langsam erfolgt. Das klare Filtrat wird dann in einer Porcellanschale bis zur dicken Syrupconsistenz verdunstet und allmälig mit starkem Alkohol vermischt, bis sich alles Dextrin in Gestalt einer weissen, fadenziehenden Masse abgeschieden hat. Mit dem Alkohol darf man nicht sparen wollen, weil sonst viel Dextrin in der Lösung bleibt und die den Traubenzucker enthaltende Alkoholflüssigkeit sich nicht leicht und vollständig von dem gefällten Dextrin abscheiden lässt. Der Alkohol kann ja durch Destillation leicht rein wieder erhalten werden. Nach einer 12-stündigen Ruhe wird die Alkohollösung abgegossen und man wäscht das ausgeschiedene Dextrin noch knetend mit Alkohol nach, lässt es in einer Schale auf einem Wasserbade völlig austrocknen und zerreibt es nun zu einem gröblichen Pulver.

Das so gewonnene Dextrin ist rein weiss, völlig geruchlos, schmeckt süsslich-schleimig und löst sich leicht und völlig in Wasser. Jassoy bekam davon aus dem käuflichen Dextrin 40 bis 60 Procent.

Enders (Archiv der Pharmacie CXCVII, 247) hat es practischer befunden, wenn man das käufliche Dextrin mit destillirtem Wasser zu einem dicken Brei anrührt, dann hinlänglich Weingeist zusetzt, das Ausgeschiedene gehörig mit Weingeist knetend extra-

hirt, dann in kaltem Wasser löst, die Lösung filtrirt und eindampft.

Die sowohl von Schering als auch von Jassoy ermittelte und empfohlene Reinigungsweise des käuflichen Dextrins findet Ficinus (Hager's Pharmaceutische Centralhalle XII, 218) wegen der Weitläufigkeit, geringen Ausbeute und auch wegen des erforderlichen Alkohols nicht practisch, und er hat daher das folgende Verfahren zur Selbstbereitung aus Stärke ermittelt und als eben so zweckmässig wie vortheilhaft empfohlen:

Man reibt 300 Theile Kartoffelstärke mit 1500 Theilen kaltem reinen Wasser gleichförmig zusammen, fügt 8 Theile reine Oxalsäure hinzu und erhält die Mischung auf einem Wasserbade unter stetem Umrühren so lange heiss, bis eine Jodlösung keine Reaction auf Stärke mehr gibt. Nun wird sogleich die Oxalsäure darin mit kohlensaurem Kalk gesättigt, die ganze Masse 2 Tage lang kalt und ruhig stehen gelassen, dann filtrirt und das Filtrat auf einem Wasserbade bis zu einem Punkt verdunstet, bei welchem das rückständige Dextrin steif geworden und nicht mehr an die Finger klebt, so dass man es nun zu dünnen Streifen auszieht, um diese dann auf Papier in einem Trockenschranke völlig austrocknen zu lassen.

Das Product soll allen Anforderungen entsprechen und 1 Pfund davon nur auf 8 Sgr. zu stehen kommen, während Schering das Pfund seines mit Alkohol gereinigten Präparats zu 1 Rthlr. verkaufe. Aus den 300 Theilen Stärke hat Ficinus 220 Theile trocknen Dextrins erhalten.

In einer Nachschrift (Hager's Pharm. Centralhalle XII, 335) gibt Ficinus an, dass das aus Stärke nach seiner Methode mit Oxalsäure hergestellte Dextrin allerdings wohl 1 bis 2 Proc. Stärkezucker und eben so viel lösliche Stärke enthalten könne, dass aber diese Beimengungen für die Anwendung zu den narkotischen Extracten keine Bedeutung hätten. Dann fügt er ein von ihm ermitteltes Verfahren hinzu, um gutes käufliches Dextrin von unlöslichen Substanzen und von Traubenzucker zu befreien, ohne Alkohol dabei nöthig zu haben. Man löst nämlich das Dextrin in 5 Theilen Wasser auf, filtrirt die ungelösten Stoffe ab, bringt das klare Filtrat in einen Dialysator und erneuert das Wasser im Exarysator (Jahresber. für 1868 S. 233), bis dieses mit der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung keinen durchgegangenen Zucker mehr ausweist. Die Flüssigkeit im Dialysator ist dann eine Lösung von reinem Dextrin, die man verdunstet. Diese Dialyse nimmt man am besten im Winter vor, weil die Lösung des Dextrins im Sommer leicht schimmelt.

Zur Unterscheidung des Dextrins von Gummi arabicum theilt Hager (Pharmaceut. Centralhalle XII, 206) folgende Verschiedenheiten mit:

Das *Gummi arabicum* enthält keinen Traubenzucker, der aber im *Dextrin* vorkommt und darin durch eine alkalische Kupferlösung nachgewiesen werden kann.

Das *Gummi arabicum* enthält Kalk und wird daher eine Lösung desselben in Wasser durch Oxalsäure trübe und milchig, während eine Lösung von *Dextrin* mit der Oxalsäure ziemlich klar bleibt.

Eine Lösung von *Gummi arabicum* gibt mit einem neutralen Eisenoxydsalz einen gelben schlammigen Niederschlag, während eine Lösung des *Dextrins* dadurch nicht gefällt wird. (Vgl. auch Jahresb. für 1868 S. 148—149 und S. 422).

Das Verhalten des Dextrins gegen die Fehling'sche alkalische Kupferlösung ist auch von Rumpf & Heinzerling (Zeitschrift für analyt. Chemie IX, 358) sehr gründlich studirt worden, um sicher zu erfahren, welchen Einfluss dasselbe auf die Bestimmung des *Traubenzuckers* haben kann, wenn es neben demselben vorkommt (Jahresb. für 1870 S. 366), und hat es sich dabei ergeben, 1) dass das Dextrin als solches keine Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul bewirkt, 2) dass es weder durch Einkochen seiner Lösung in reinem Wasser bis zur Hälfte noch durch 15 Minuten langes Kochen seiner Lösung in Wasser mit einem Zusatz von kaustischem Natron in Traubenzucker oder einen anderen auf Kupferoxyd reducirend wirkenden Körper verwandelt wird; 3) dass es, wie schon Gerhardt gefunden hat, mit Kalilauge und schwefelsaurem Kupferoxyd zwar eine tief blaue Flüssigkeit hervorbringt, aus der sich aber auch beim Kochen kein Kupferoxydul abscheidet; 4) dass das Dextrin, wenn es nach oder bei der Behandlung in 2) und 3) eine kleine Menge von Kupferoxydul erzeugen und abscheiden sollte, jedenfalls eine entsprechende Menge von Traubenzucker als Ursache enthält, indem nach Abfiltration beim Kochen weiter kein Kupferoxydul mehr ausgeschieden wird, wenn auch noch Dextrin und Kupferoxyd reichlich vorhanden sind; 5) dass das Dextrin dagegen, wenn man seine Lösung mit weinsaurem Kali-Natron (Seignettesalz) vermischt und kocht, sehr langsam und innerhalb 15 Minuten nur erst einem geringen Theil nach in Traubenzucker oder einen ähnlich auf Kupferoxyd reducirend wirkenden Körper verwandelt wird, und die Flüssigkeit dadurch die Fähigkeit bekommt, aus der Fehling'schen Lösung entsprechend wenig Kupferoxydul abzuscheiden.

Da nun die Fehling'sche Kupferlösung bekanntlich weinsaures Kali-Natron enthält, so muss natürlich vorhandenes Dextrin durch diesen Gehalt in das reducirend wirkende Product verwandelt und durch dieses dann weiter Kupferoxydul ausgeschieden werden, so dass eine Bestimmung des Traubenzuckers durch die Fehling'sche Kupferlösung nie ganz genau werden kann, wenn Dextrin daneben vorhanden ist, und muss der Fehler um so grösser ausfallen, je länger man kocht. Inzwischen haben Rumpf & Heinzerling durch quantitative Bestimmungen nachgewiesen, dass ein solcher Fehler in die Grenzen der Versuchsfehler fällt und in den meisten Fällen unbeachtet bleiben kann, wenn man nur so lange (mithin nur wenige Minuten) kocht, als zur voran-

gehenden Verwandlung des Traubenzuckers für die Reduction des Kupferoxyds gerade erforderlich ist.

Saccharum canneum. Nachdem Peligot und Blondeau de Carollas anscheinend zwei verschiedene Verbindungen des *Rohrzuckers* mit Chlornatrium erhalten hatten (der erstere = $C^{24}H^{42}O^{21} + NaCl$ und der letztere = $C^{24}H^{40}O^{20} + NaCl + 3HO$), und die Existenz derselben von Mitscherlich & Hochstetter wieder angezweifelt worden war, hat nun Gill (Berichte der deutsch. chem. Ges. zu Berlin IV, 417) gezeigt, dass nicht allein wenigstens eine und wahrscheinlich 2 Verbindungen, sondern auch Verbindungen mit Bromnatrium, Jodnatrium und Chlorammonium, dagegen nicht mit den entsprechenden Haloidsalzen von Kalium, Lithium und den Sauerstoffsalzen von Natron hervorgebracht werden können. Die erhaltenen Verbindungen erzeugen sich langsam in Krystallen wenn man eine gleichzeitige concentrirte Lösung von Rohrzucker und den Haloidsalzen von Natrium ruhig stehen lässt.

Die *Verbindung mit Chlornatrium* entspricht der Formel $C^{12}H^{22}O^{11} + NaCl + 4HO$ und krystallisirt aus einer Lösung, welche auf 1 Atom Zucker 1, 2, 3 und 4 Atome Chlornatrium enthält, gleichwohl in mit Pyramiden sich endigenden Prismen, ist nicht leicht zerfliesslich, verliert die 4HO langsam bei +60—70°, kann mit Wasser umkrystallisirt werden, löst sich auf in Alkohol und schiesst daraus ohne Krystallwasser an.

Eine der Formel $(C^{12}H^{22}O^{11})^2 + 3NaCl + 8HO$ entsprechende Verbindung bekam Gill einmal zufällig in kleiner Menge krystallisirt, als er eine Lösung von Rohrzucker mit überschüssigem Chlornatrium gekocht und dann ruhig gestellt hatte, aber nachher auf keine Weise noch einmal wieder.

Die *Verbindung mit Bromnatrium* = $C^{12}H^{22}O^{11} + NaBr + 3HO$ ist nur schwierig krystallisirt zu erhalten.

Die *Verbindung mit Jodnatrium* = $(C^{12}H^{22}O^{11})^2 + 3NaJ + 6HO$ erzeugte sich sehr leicht in ausserordentlich schönen Krystallen, wenn 1 Atom Zucker mit 1 oder mit mehreren Atomen Jodnatrium versetzt worden war. Sie kann mit Wasser oder Alkohol wiederholt umkrystallisirt werden, ohne eine Zersetzung zu erfahren.

Die *Verbindung mit Chlorammonium* kann wohl in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden, die aber sehr zerfliesslich sind und in der Zusammensetzung sehr variiren.

Der von England aus dem aus deutschen Landen dahin gekommenen Rohrzucker gemachte Vorwurf, dass er eisenhaltig sey, ist von Pfeiffer (Archiv der Pharmac. CXCVII, 225) besprochen worden. Scheibler hatte diesen Gehalt dem Einfluss von kaustischem Kalk auf das Eisen der Kessel zugeschrieben, worin der Zuckersaft verdunstet wird. Pfeiffer scheint diese Erklärung etwas gewagt zu seyn, da der kaustische Kalk durch das Austreiben des Ammoniaks vielmehr conservirend wirken dürfte, und da Scheibler nicht angegeben hat, ob er das Eisen direct in dem Zucker oder in der Asche desselben gefunden habe, so kann

seiner Meinung nach das Eisen für den Fall, dass es in der Asche gesucht und erkannt wurde, wahrscheinlicher von dem zum Weissen des Zuckers (Jahresb. für 1869 S. 333) zugesetzten Berlinerblau herrühren, von dem er früher nicht unerhebliche Mengen aus Syrupen sich absetzen beobachtet habe.

In dem *Rohzucker von Cuba* hat Meyer (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XIII, 125) die Anzahl der *Zuckermilben* — Acarus Sacchari (Jahresb. für 1866 S. 289) zu zählen gesucht und in 1 Pfund des Zuckers nicht weniger als 250000 dieser Thiere gefunden. Dieselben sind gute Schwimmer, und löst man den Zucker in Wasser, so begeben sie sich an die Oberfläche der Lösung, um Luft zu schöpfen, sie bilden dann eine Art Schaum, worin man mit blossen Augen die Bewegung derselben beobachten kann. Wider die in dem citirten Jahresberichte erwähnte, durch diese Thiere bewirkte sogenannte *Zuckerkrätze* empfiehlt Meyer Waschungen mit verdünnter Schwefelsäure oder einer verdünnten Lösung von Carbolsäure.

Syrupus communis. Zur Entdeckung der wohlbekannten häufigen Verfälschung oder Substitution dieses Syrups mit Stärkesyrup etc. hatte ein Droguist in New Orleans, Namens Pope, Gallusgerbsäure empfohlen, welche den mit Wasser sehr verdünnten Syrup nicht, aber den falschen Syrup der Tinte ähnlich schwarz färbe. Chandler (The Chicago Pharmacist IV, 12) zeigt, dass diese Färbung nur von Eisen herrührt, und daher in dem echten eben so gut wie in dem falschen Syrup vorkommen könne, wenn man zum Einkochen eiserne Kessel angewandt habe, dass also die Prüfung unbrauchbar sey. — Wir sind seit 1847 nicht mehr wegen einer sicheren Prüfung in Verlegenheit, indem uns Reich (Jahresb. für 1847 S. 179) in dem sauren chromsauren Kali ein vortreffliches Mittel dazu kennen gelehrt hat, was aber vergessen oder nicht allgemein bekannt geworden zu seyn scheint, so dass ich hier daran erinnere, um damit die obige fast überflüssig erscheinende Mittheilung zu rechtfertigen.

Saccharum Lactis. In der „Matiére medicale de Merat“ fand Bouchardat (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XIV, 347) eine krystallinische Zuckermasse mit der Bezeichnung „Sucre obtenu du Suc de Sapotillier, Martinique 1837“, welche er dann genauer untersuchte und bestehend fand aus

Rohrzucker 55 Proc.
Milchzucker 45 „

Die genannte Sapotee ist *Achras Sapota* und folglich das erste interessante Beispiel, dass Milchzucker auch in Pflanzenreiche gebildet werden und vorkommen kann. Durch Baillon bekam darauf Bouchardat frische reife Früchte von der Achras Sapota aus Cairo (welche wie wir schon wissen angenehm und milchig quittenartig schmecken und den Einwohnern ein beliebtes Obst sind) und er erhielt daraus neben unkrystallisirbarem Zucker auch einen Zucker, der mit Salpetersäure krystallisirte Schleimsäure erzeugte.

Hiernach betrachtet Bouchardat das Vorkommen von Milchzucker in den Früchten von Achras Sapota als festgestellt.

Traubenzucker. In Folge der Vertheidigung von Reichardt & Felsko (Jahresb. für 1869 S. 334) hat Claus (Journ. für pract. Chemie N. F. IV, 63) seine Versuche über die Verwandlungsproducte des Traubenzuckers durch die Fehling'sche alkalische Kupferlösung wieder aufgenommen und, nach einer ausgedehnten kritischen Rectification der Angaben von R. & F., die bis dahin erhaltenen Resultate dahin formulirt, dass unter den Producten allerdings ein *gummiartiger Körper* vorkommt, dessen Bedeutung schwer zu enträthseln ist, dagegen keine eigenthümliche Säure von der Formel $= C^6H^{10}O^{10}$, welche den Namen Gummisäure verdiene, sondern

1) als *flüchtige* Säuren: *Ameisensäure* und *Essigsäure*, und als *nicht flüchtige* Säuren die schon früher angegebene krystallisirbare *Tartronsäure* und ausserdem 2 nicht krystallisirbare Säuren, von denen eine sich leicht in humusartige Körper verwandelt, und welche beide noch einer genaueren Erforschung bedürfen.

Lenssen (Zeitschrift für analytische Chemie IX, 443) hat ferner die Bestimmungsmethoden des Traubenzuckers von Gentele (Jahresb. für 1860 S. 157) und von Knapp (Jahresb. für 1870 S. 370) mit der wohlbekannten von Fehling durch alkalische Kupferlösung einer vergleichenden Prüfung unterworfen, wozu ihn insbesondere der Umstand bewog, dass die beiden ersten Methoden eine übereinstimmende Berechnung fordern, welche von der nach Fehling auffallend abweicht, denn während bei dieser letzteren Methode 1 Atom Traubenzucker ($C^{12}H^{24}O^{12} = 2251,2$) 10 Atome Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt, mithin 5 Atome Sauerstoff $= 500,0$ daraus aufnimmt, verbraucht derselbe auf 2251,2 Theile 571,7 Theile, mithin auf 1 Atom fast $5^3/_4$ Atome Sauerstoff, und fand Lenssen bei seinen Versuchen diese abweichende Grundlage für die Berechnung auch ganz richtig.

Die Methode von Gentele fand er für die quantitativen Bestimmungen in hellen oder nur wenig gefärbten Flüssigkeiten wohl anwendbar, aber nicht für rasche qualitative Prüfungen, weil sie sich zu langsam vollzieht, wiewohl ihre Empfindlichkeit durch Zusatz von Alkali gesteigert werden kann. Dagegen fand Lenssen die ihr von Gentele beigelegten Vorzüge, dass das Kaliumeisencyanid durch Rohrzucker, Dextrin und andere Derivate von Stärke nicht zu Kaliumeisencyanür reducirt werde, nicht bestätigt, wiewohl dieselben weit langsamer wirken.

Die Methode von Knapp fand Lenssen ungefähr eben so empfindlich, wie die von Fehling, und gab sie auch, wenn die Berechnung nach der obigen Grundlage geschah, auch völlig dasselbe Resultat. In Betreff der genauen Ermittelung der völligen Ausscheidung des Quecksilbers findet Lenssen es jedoch viel sicherer, wenn man eine Probe der, nöthigenfalls abfiltrirten,

Flüssigkeit in einer Proberöhre mit Essigsäure ansäuert und mit Schwefelwasserstoff auf Quecksilber prüft.

Mel crudum. Aus einer Mittheilung von Stacey (Proceedings of the Americ. Pharm. Association 1870 p. 141) erfahren wir, dass die Einfuhr des *Honigs* in die vereinigten Staaten von Nordamerika seit 25 Jahren allmälig abgenommen, der Verbrauch desselben dagegen dort immer mehr zugenommen und dass in Folge dessen die Erzielung des Honigs in jenen Staaten einen entsprechenden Aufschwung gewonnen hat. Der gesteigerte Verbrauch betrifft weniger pharmaceutische als oeconomische Zwecke, wie namentlich zu Conditorwaaren, rasch beliebt gewordene Biere etc. Die Honighändler behaupten, dass der in kälteren Theilen der Union gewonnene Honig weit besser sey, wie der in den wärmeren Theilen erzielte, worin Stacey wegen der Flora etwas der Natur Widersprechendes erblickt. In dem Jahr 1860 waren bereits 23,366,357 Pfund Honig gewonnen und davon im Staate

New York	2,369,751	Ohio	1,459,601
Nord Carolina . .	2,055,969	Virginia . . .	1,431,591
Kentucky	1,768,692	Pensylvania . .	1,402,128
Missouri	1,585,983	Illinois . . .	1,346,803
Tenessee	1,519,390	Indiana . . .	1,224,489

zusammen 16,164,397 Pfund und die an obiger Summe fehlenden 7,201,960 Pfund in den übrigen Staaten, deren jeder eine unter 1 Mill. Pfund fallende Quantität producirt hatte, und im Jahr 1868 war die gesammte Production schon auf 30,000,000 Pfund gestiegen, wovon nur sehr wenig exportirt wurde. In dem Jahre 1868 waren auch 212,176 Gallonen Honig aus Westindien (Cuba etc.) importirt, aber davon 90,452 Gallonen wieder zurück spedirt worden, so dass Production und Consumption des Honigs in den vereinigten Staaten sich gegenwärtig schon ausgleichen und dieselben demnächst selbst Honig werden ausführen können.

Der in den verschiedenen Staaten gewonnene Honig war natürlich von nicht gleicher Güte, der von *Canada* übertraf an Farblosigkeit, Klarheit und Dichtigkeit den aus allen anderen Staaten, und auf ihn folgte in der Güte der aus New York, Minnesotta, Vermont, New Hampshire etc.

Die Verfälschungen des Honigs mit Traubenzucker und Stärke, mit welcher letzteren man ihm eine weisse Farbe gibt, sind übrigens so allgemein üblich, dass wenn man reinen Honig haben will, nicht anders übrig bleibt, als ihn noch in den Waben sitzend einzukaufen und daraus selbst ausfliessen zu lassen.

Nach einer Mittheilung im „Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 546" haben ferner Fortnum und Mason dem Departement für Nahrungsmittel des South Kensington Museum einen sehr schönen und delicaten Jungfernhonig präsentirt, der eine schöne rosenrothe Farbe hatte und noch in den ganz weissen Wachswaben eingeschlossen, also nicht absichtlich gefärbt worden war. Die Erzielung desselben wird geheim gehalten und in Betreff der-

selben nur kundgegeben, dass dieser Honig durch eine künstliche Fütterung hervorgebracht worden sey. Im „Gardener's Chronicle" wird darüber bemerkt, dass der Honig, wie bekannt, einen Stich in's Grüne besitze, wenn ihn die Bienen aus den Blüthen des weissen Klees holten, aber goldgelb sey, wenn sich dieselben dazu der Blüthen von Erica vulgaris bedienten, dass also derselbe auch noch andere Farben bekommen könne je nach den Blüthen, welche den Bienen zur Einholung vorzugsweise zu Gebote ständen, und dass er daher auch wohl eine rothe Farbe annehmen dürfte, wenn man die Bienen z. B. mit dem Syrup von Himbeeren füttern wollte, so wie auch jede andere Farbe (blau, erbsengrün, orange, violett), welche man dem Zucker ohne Nachtheil für die Fütterung ertheilen könnte. Es wird selbst für möglich gehalten, auf diese Weise den Bienen in den verschiedenen Abtheilungen, worin man gegenwärtig ein und denselben Stock abschliessen kann, einen ungleich gefärbten Honig hervorbringen und in die Waben einbringen zu lassen.

Mel depuratum. In ähnlicher Weise, wie bereits Geheeb (Jahresb. für 1868 S. 320) mit weissem Bolus, empfiehlt Philips in der S. 166 d. B. mitgetheilten Abhandlung über Klär- und Entfärbungsmittel die dort bezeichnete Walkererde zum Reinigen des Honigs nach folgendem Verfahren:

Man übergiesst $1^1/_2$ Pfund der Walkererde mit 1 bis 5 Pfund destillirtem Wasser, stellt 1 bis 2 Tage unter öfterem Umrühren bei Seite und setzt, wenn sich daraus eine gleichförmige breiige Masse erzeugt hat, 5 bis 7 Pfund Honig hinzu, erhitzt unter stetem Umrühren bis zum einmaligen Aufkochen und bringt die Masse noch heiss auf mehrere Filter von Papier. Wenn nach etwa 1 Stunde die gereinigte Honiglösung durchgelaufen ist, wäscht man den auf den Filtern gebliebenen Thon mit Wasser nach und verdunstet die Flüssigkeit bis zur verlangten Consistenz. Das erzielte Präparat ist dann schön klar, hell weingelb bis madeirafarben und bleibt auch so beim Aufbewahren, wenn man es noch warm in Weinflaschen füllt und diese gut verschlossen an einen kühlen Ort stellt.

Zur Erzielung eines schönen Präparats ist es nach Philips aber vor Allem erforderlich, einen frischen und durch den Einfluss der Luft noch nicht veränderten Honig anzuwenden und davon im Herbst gleich nach der Gewinnung des Honigs die für's ganze Jahr nöthig werdende Menge in der erörterten Weise zu reinigen und aufzubewahren.

Uebrigens sollte man kaum glauben, dass die von Philips geforderte grosse Menge von der Walkererde ($1-1^1/_2:5-7$) wirklich erforderlich wäre, und dass sie nicht unnöthigerweise den Process der Filtration erschwere und grösseren Verlust herbeiführe; denn der weisse Bolus ist, wie die Walkererde, ein Thon, der dieselben Dienste, vielleicht aber in weit geringerem Grade leistet, und der Geheeb dennoch bei Anwendung von 1 : 16 schon ein vollkommen befriedigendes Resultat gab.

Die bereits vor 5 Jahren nach Heugel (Jahresb. für 1866 S. 292) referirte Reinigung des Honigs mit Magnesia carbonica war ferner keine neue mehr, indem sie schon vor 26 Jahren von Jonas (Jahresb. für 1845 S. 156) empfohlen worden ist. Als sie nun im Anfange dieses Jahres von der „Bunzl. Pharm. Zeitung No. 11 S. 60“ als eine neue Methode von Heugel aufgenommen worden und erst dadurch zur allgemeineren Kunde gekommen war, ist sie von Michel (Wittsein's Vierteljahresschrift XX, 446) und von Geheeb (Archiv der Pharm. CXCVIII, 219) einer experimentellen Prüfung unterzogen.

Michel hatte beim Lesen der Methode wenig Vertrauen dazu aufgefasst, wurde aber bei ihrer Anwendung sowohl durch die Einfachheit und Leichtigkeit in der Ausführung als auch durch den vortrefflichen Erfolg so überrascht, dass er seinen Collegen einen Gefallen zu erweisen glaubt, wenn er die gemachten Erfahrungen darüber mittheile. Er hat das Verfahren dahin abgeändert, dass er die Behandlung mit der Magnesia carbonica ohne alle Erhitzung ausführt und überhaupt in folgender Art operirt:

Der Honig wird in seiner gleichen Gewichtsmenge kalten Wassers aufgelöst, der Lösung für alle Mal 2 Pfund Honig ½ Unze Magnesia carbonica gleichförmig eingerührt, die Mischung unter öfterem Durchschütteln 2 bis 3 Stunden stehen gelassen und dann durch doppeltes weisses Löschpapier filtrirt, was rasch vor sich geht. Das klare Filtrat wird nun erst einige Zeit zum gelinden Sieden erhitzt, der sich dabei erzeugende starke Schaum abgenommen und zur gehörigen Consistenz auf einem Wasserbade verdunstet. Das Product soll nun völlig tadellos seyn. Darauf fussend bereitet Michel auch den

Mel rosatum einfacher und vortheilhafter nach folgendem lateinisch verfassten Recept:

R. Fol. Rosar. sicc. Unc. 2.
infunde.
Aquae fervidae Unc. 24.
Per noctem sepone, tum exprime et filtra. In filtrato solve via frigida
Mellis crudi Unc. 24
Solutione peracta admisce.
Magnes. carb. Drachm. 2.
et digere diligenter conquassando per horas 2—3, tum iterum filtra et evapora in balneo vaporis ad spissitudinem syrupi, deinde cola.

Geheeb wurde ebenfalls durch die vorzügliche Beschaffenheit des nach Heugel's Angaben mit Magnesia carbonica gereinigten Honigs sehr überrascht und hat er daran keinen anderen Uebelstand gefunden, als eine sehr langsame Filtration; denn als er 12 Pfund Honig mit 12 Pfund Wasser und 45 Grammen Magnesia alba behandelt und die Flüssigkeit auf 4 grosse Filter von schwedischem Papier vertheilt hatte, mussten die Filter am zweiten Tage erneuert werden, und war die Filtration dennoch erst nach 88 Stunden beendet, während die Filtration von eben so vielem, nach seinem Verfahren mit Bolus behandelten Honig schon in 3 Stunden vollendet werden kann. Uebrigens räumt er der Reinigung des

Honigs mit Magnesia darin Vorzüge ein, dass etwaige Säuren durch letztere abgestumpft würden und dass, da die Behandlung in der Kälte geschehe, der Honig sein Arom vollständiger bewahre. Da aber die Behandlung mit Bolus ein gleich vorzügliches Präparat liefere, so empfiehlt er die Reinigung mit Magnesia nur im Winter, dagegen die mit Bolus im Sommer vorzunehmen, weil man im Sommer wegen der langen Dauer durch die umherschwärmenden und angelockten Bienen etc. zu sehr belästigt würde.

Schliesslich spricht er den Wunsch aus, dass man die bisher vorgeschriebene lästige Reinigung mit Kohle verbannen und in die neue Reichspharmacopoe die Reinigung entweder mit Magnesia carbonica oder mit Bolus einführen möge.

Die Reinigung des Honigs mit Magnesia carbonica, welche auch schon von Frederking (Jahresb. für 1866 S. 293) mit einigen Abänderungen in der Behandlungsweise vortrefflich befunden worden war, erfüllt in ihrem Verlauf gewiss alle Ansprüche, inzwischen wiederhole ich noch einmal meine vor 5 Jahren daran geknüpften Fragen: ob nicht dabei hineinkommende Magnesiasalze eine Beanstandung veranlassen könnten? und ob nicht frich ausgefälltes und kalt gut ausgewaschenes Thonerdehydrat dieselben Dienste ohne jenen Vorwurf leisten werde?

Zur Vermeidung eines solchen Vorwurfs scheint Niemer (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland IX, 574) den Honig mit geschlämmter Kreide zu behandeln, und hat derselbe angeblich damit auch ein schönes Präparat erzielt, als er 25 Pfund Honig in 2 Quart Wasser löste, 1/2 Pfund Schlämmkreide hinein schüttete, unter Umrühren langsam zum Sieden erhitzte, nach 5 Minuten langem Sieden eine Mischung des Eiweisses von 6 Eiern und 1/2 Quart Wasser zufügte, nach innigem Einrühren noch mal aufkochte und colirte. Das Factum ist vielleicht richtig, aber nun kommen gewisse Kalksalze hinein, bis zu welchem Grade und Nachtheil dürfte jedoch ebenfalls noch wohl genauer zu prüfen seyn.

Dieses Verfahren von Niemer hat Thorey (Pharmac. Zeitschrift für Russland IX, 689) inzwischen schon eben so unpractisch befunden, wie viele andere mit Papierschnitzeln, Leim, Gerbsäure, Eiweiss, Kohlenpulver etc., ohne jedoch anzugeben, worin das Verwerfliche besteht. Dagegen leistet nach ihm die Reinigungsweise von Heugel mit einer Vereinfachung alles, was man wünschen kann. Die Vereinfachung besteht jedoch nur darin, dass er eben so verfährt wie vorhin Michel, dass er also 2 Pfund Honig in 2 Pfund Wasser löst, die Lösung mit 1 Drachme Magnesia carbonica etwa 1 Stunde lang häufig durchschüttelt, filtrirt und nun sogleich verdunstet, also vorher nicht erst erhitzt und vom Schaum nochmals abfiltrirt. Dabei wird aber wohl alles auf die Güte des rohen Honigs ankommen, wie er es auch selbst dadurch bekundet, dass er einen reinen weissen Honig anwendet und abräth, aus Sparsamkeit einen schlechteren zu nehmen.

Die Färbung, welche bekanntlich der Honig beim Einkochen annimmt, leitet Thorey von einer Verwandlung der Farbstoffe im

Honig ab, indem ein mit frisch gefälltem Thonerdehydrat entfärbter Honig beim Einkochen keine auffallend dunklere Färbung annahm. Von einer etwaigen nachtheiligen Bedeutung der durch die Magnesia carbonica hineinkommenden Magnesiasalze redet Thorey nicht, aber er hat durch Versuche gefunden, dass durch das Einkochen des Honigs im blanken kupfernen Kessel kein Kupfer davon aufgenommen werde, was auch sehr wahrscheinlich aussieht, da Kupfersalze bekanntlich durch Zucker reducirt werden. — Im Uebrigen will es nach diesen Angaben scheinen, wie wenn man mit blossem frisch gefällten Thonerdehydrat den schönsten, hellsten und tadelfreien Mel depuratum herzustellen im Stande seyn wird. (Vrgl. den Art. „Klären und Entfärben" S. 166 dieses Berichts).

Mannitum. Die künstliche Erzeugung des *Mannits* scheint Hirsh (Proceedings of the Americ. Pharmac. Association XVIII, 128) in der Weise gelungen zu seyn, dass man sie vielleicht in die pharmaceutische Praxis wird einführen können.

Er vermischte nämlich 100 Theile eines in bekannter Weise aus Stärke bereiteten, Traubenzucker und etwa 10 Proc. Dextrin etc. (Jahresb. für 1859 S. 136) enthaltenden Syrups von 1,116 spec. Gewicht mit 5 Proc. Weizenmehl, 5 Proc. Molasses (echtem Syrupus communis s. hollandicus) und 5 Proc. Malzessig, und stellte die Mischung an einem +37°,8 warmen Orte ruhig. Innerhalb 24 Stunden trat eine lebhafte Gährung ein, welche 3 Tage lang fortdauerte, worauf er das Liquidum verdunstete, von dem nun eine Masse zurückblieb, welche Hirsh

Manna artificialis nennt. Diese *künstliche Manna* roch und schmeckte wie die Manna communis der Mannaesche, und soll auch eben so wie dieselbe laxirend wirken. Heisser Alkohol zog wahren Mannit aus mit Zurücklassung von Dextrin (welches ja auch nach Buignet — Jahresb. für 1868 S. 85 — in jeder natürlichen Manna reichlich vorkommt) und anderen Substanzen. Der Traubenzucker war darin verschwunden und daher wirkte die Lösung der Masse auf die Fehling'sche alkalische Kupferlösung nicht reducirend. Der Gehalt an Mannit in dem Kunstproduct, eine Elementar-Analyse des für Mannit gehaltenen Bestandtheils in demselben und eine speciellere Untersuchung der künstlichen Manna konnte Hirsh noch nicht ausführen und hinzufügen.

Die Hervorbringung einer der natürlichen Manna in Rücksicht auf alle Bestandtheile völlig gleichen Masse dürfte vielleicht eben so schwierig seyn, wie die künstliche Erzeugung von Mannit einmal ganz vortheilhaft glücken kann, und wenn die Anwendung der natürlichen Manna auf den Gehalt an Mannit beruht, so sieht man nicht ein, warum man nicht diesen Bestandtheil rein dafür einführen sollte, wie solches in Italien etc. schon lange mehr oder weniger ausgedehnt geschieht, wobei nur der Preis beschränkend wird, so lange man den reinen Mannit aus natürlicher Manna herstellen muss. Dass die von Hirsh hervorgebrachte Masse (welche nicht

mit der „künstlichen Manna" verwechselt werden darf, die Histed — Jahresb. für 1870 S. 146 — beschreibt) wirklich erzeugten Mannit enthält, ist wohl mehr als wahrscheinlich, seitdem man weiss, dass der Traubenzucker = $C^6H^{12}O^6$ in Mannit = $C^6H^{14}O^6$ verwandelt werden kann, sey es durch Einschiebung von 2H (Jahresb. für 1862 S. 175) oder durch Umsetzung von 2 Atomen desselben zu Mannit und Milchsäure (Jahresb. für 1849 S. 43—44), wie solches bekanntlich bei der Vegetation und in gährenden Mischungen (das. für 1860 S. 52) vor sich geht, wenn nur der Traubenzucker mit einem geeigneten Ferment in Berührung sich befindet. In der letzteren Art scheint der Mannit in Hirsh's Gährungsmasse aus Traubenzucker durch den Kleber des Weizenmehls als Ferment erzeugt worden zu seyn, aber das Verfahren nach dieser Seite hin zu vereinfachen und sicher zu machen, erscheint gerade nicht vortheilhaft, weil die Hälfte des Traubenzuckers in Milchsäure übergeht, es sey denn, dass man diese Säure daneben gleichzeitig einfach gewinnen könnte. Ob in der von Hirsh hervorgebrachten künstlichen Manna die Milchsäure vorkommt, ist nicht geprüft oder wenigstens nicht angegeben worden. Das einfachste und lukrativste Verfahren würde aber offenbar in der Einschiebung von 2H in den Traubenzucker bestehen, nur muss dieses noch in anderer Weise möglich zu machen gesucht werden, als es Linnemann bis jetzt hat glücken wollen.

Glycerinum. Die Geschichte, Bereitung, Prüfung und Anwendung des *Glycerins* sind von Burgemeister zu einer Concurrenzarbeit an den Verein für Gewerbfleiss in Berlin aphoristisch abgehandelt worden, woraus das „Archiv der Pharmacie CXCVI, 221—232" einen Auszug mittheilt, auf den ich hier hinweise, indem die sonst sehr fleissige und lesenswerthe Abhandlung gerade keine Neuigkeiten darbietet, welche nicht schon in den vorhergehenden Jahresberichten mitgetheilt worden sind (Vgl. Jahresb. für 1869 S. 335).

In Folge wiederholter Beschwerden, dass auch das reine destillirte Glycerin bei der äusserlichen Anwendung ein Brennen auf der Haut hervorrufe, wie dieses sonst nur mit dem ungenügend gereinigten Glycerin stattfinde, sieht sich Schering (Archiv der Pharmacie CXCVI, 255) zur Mittheilung der Ursache davon veranlasst. Dieselbe liegt nach ihm nicht in den Gehalt eines fremden reizend wirkenden Körpers, sondern darin, dass das reine concentrirte Glycerin ähnlich, wie Weingeist, als ein wasserentziehender Körper wirkt, und ist er daher der Ansicht, dass dasselbe nie unverdünnt angewendet werden sollte.

Hier erinnert Ref. an die Mittheilung im Jahresberichte für 1868 S. 325, zufolge welcher Duflos die Ursache der reizenden Wirkung eines destillirten Glycerin in dem Gehalt an Acrolein gefunden zu haben angibt.

Um bei dem immer mehr zunehmenden Verbrauch des Glycerins zur Fabrication von Wein und Bier den Werth des angebotenen

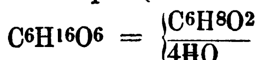
Glycerins rasch beurtheilen zu können, hat Metz (Bair. Bierbrauer 1870 No. 1 und 2) ähnlich, aber beschränkter, wie Schweikert (Jahresb. für 1868 S. 322) das spec. Gewicht des wasserfreien Glycerins und bestimmter Mischungen davon mit Wasser geprüft, um danach den Gehalt an Glycerin sogleich aus folgender Tabelle zu erfahren, worin die Reihe a. die specif. Gewichte bei 17°,5, b. die Procente an wasserfreien Glycerin und c. die Kilogrammen von wasserfreiem Glycerin in 1 Liter vorstellt:

a	b	c	a	b	c
1,261	100	1,2612	1,125	50	0,5625
1,232	90	1,1088	1,099	40	0,4396
1,206	80	0,9648	1,073	30	0,3219
1,179	70	0,8255	1,048	20	0,2096
0,153	60	0,6918	1,024	10	0,1024

Diese Resultate weichen von denen von Schweikert mehr oder weniger etwas ab.

Siedepunkt des Glycerins. Nach Bolus (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 794) kann das Glycerin unter einem Druck von 12,5 Millimeter bei +175° und unter einem Druck von 50 Millimeter bei etwa +210° fast ganz unverändert destillirt werden. Ist es wasserhaltig, so geht davon vorher das Wasser fast rein über, so dass es dann wasserfrei nachfolgt.

Während man bisher angegeben findet, dass das Glycerin durch Wasser entziehende Körper (z. B. PO^5) ganz einfach nach



$$C^6H^{16}O^6 = \begin{cases} C^6H^8O^2 \\ 4HO \end{cases}$$

in Acrolein und Wasser gespalten werde, zeigen jetzt Linnemann & Zotta (Annal. der Chem. und Pharmac. Suppl. VIII, 254), dass das Glycerin durch *Chlorcalcium* beim Destilliren damit auch eine ganz andere Zersetzung unter Hervorbringung von etwas Acrolein, Propylaldehyd, Aceton, Allyl-Alkohol, Glycerinäther und Phenyl-Alkohol (Carbolsäure) erfahren kann, und zwar so, dass die beiden letzteren Producte die Hauptmenge von dem Destillat ausmachen. Wird dieses Destillat nämlich einer fractionirten Rectification unterworfen, so destilliren zunächst die 4 erst genannten Körper davon ab, und von 180 bis 190° folgt dann die Hauptmenge in Gestalt eines öligen Liquidums, welches bei der Analyse zwar die Zusammensetzung des Acroleins = $C^6H^8O^2$ auswies, welches aber schon wegen des hohen Siedepunktes kein wahres Acrolein, sondern nur eine polymere Modification davon seyn konnte. Allein auch eine solche lag hier nicht vor, denn als dasselbe mit sehr concentrirter Kalilauge geschüttelt wurde, löste sich etwa $^1/_3$ davon auf, während $^2/_3$ davon aufschwimmend ungelöst blieben.

Die ungelöst bleibenden $^2/_3$ zeigten sich nach der Formel $C^{12}H^{20}O^6$ zusammengesetzt und können daher nach

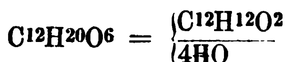


$$2C^6H^{16}O^6 = \begin{cases} C^{12}H^{20}O^6 \\ 6HO \end{cases}$$

als aus 2 Atomen Glycerin unter Abgabe von 6 Atomen Wasser

entstanden betrachtet werden. Dieses Product ist neu, L. & Z. nennen es bis auf Weiteres

Glycerinäther und weisen ziemlich entschieden nach, dass das von Tollens (Jahresb. für 1870 S. 337) als Zersetzungsproduct von Glycerin aufgestellte *Monoallylin* derselbe Körper ist. Sie zeigen ferner, dass dieser Glycerinäther nach



$$C^{12}H^{20}O^{6} = \begin{cases} C^{12}H^{12}O^{2} \\ 4HO \end{cases}$$

in 4 Atome Wasser und in 1 Atom Phenyl-Alkohol (Carbolsäure) gespalten werden kann, und bei der Untersuchung des Antheils von dem Destillat, welcher sich in der Kalilauge aufgelöst hatte, stellte es sich heraus, dass er wahrer *Phenyl-Alkohol* war. — Addirt man die Atome von Glycerinäther $= C^{12}H^{20}O^{6}$ und von Phenyl-Alkohol $= C^{12}H^{12}O^{2}$ zusammen, so erhält man die Formel $= C^{24}H^{32}O^{8}$, welche Formel mit 4 dividirt die Formel für das Acrolein gibt, in Folge dessen das Gemenge beider Producte anfangs scheinbar die Zusammensetzung des Acroleins ergeben konnte.

Vielleicht dürfte es einmal practisch befunden werden, den Phenyl-Alkohol auf diese Weise leichter rein und namentlich frei von den Körpern herzustellen, welche ihm giftige Eigenschaften ertheilen sollen (vgl. weiter unten „Phenyl-Alkohol") bis dahin muss ich wegen der Einzelheiten auf die Abhandlung verweisen.

In neuester Zeit hat das Glycerin dadurch eine wichtige Anwendung gefunden, dass man es verdünnt und der Lymphe zusetzt, um diese länger aufbewahren und wirksamer machen zu können. Eine solche Mischung nennt man

Glycerin-Lymphe und ist es wohl selbstverständlich, dass das Glycerin gerade für diesen Endzweck mehr wie für irgend einen anderen absolut chemisch rein sein muss, wie solches auch Med. Rath Müller (Berliner klinische Wochenschrift 1871 No. 39) mit Recht entschieden fordert.

Auf Veranlassung von Hager hat nun Schädler (Pharmac. Centralhalle XII, 470) die Kennzeichen und Reactionen durch neue Versuche festzustellen gesucht, wodurch man die völlige Brauchbarkeit des Glycerins für diesen Endzweck sicher erfahren kann, nämlich

1) Das Glycerin muss völlig farblos, klar und flüssig seyn, rein süss schmecken, und sich mit Wasser und starkem Alkohol nach allen Verhältnissen klar mischen, indem eine durch starken Alkohol entstehende Trübung oder gallertartige Abscheidung auf beigemischtes Gummi deutet.

2) Concentrirte Schwefelsäure darf mit dem Glycerin weder eine Braunfärbung noch Gasentwickelung hervorrufen (wodurch sich sonst Zucker, Oxalsäure, Ameisensäure etc. kundgeben), noch darf nach einem weiteren Zusatz von Alkohol weder eine Trübung noch Fällung eintreten (wodurch sich sonst ein Gehalt an Kalk oder Blei verrathen würde), und würde nach dem Vermischen mit Schwefelsäure und darauf mit Alkohol ein Geruch nach Frucht-

äthern auftreten, so weist derselbe einen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren aus.

3) Beim Erwärmen mit Kalilauge darf sich das Glycerin nicht bräunlich färben (welche Färbung sonst Zucker anzeigen würde), und eben so darf es damit auch keinen Geruch nach Ammoniak entwickeln, von dem übrigens die geringsten Mengen erkannt werden können, wenn man das Glycerin mit Kalilauge destillirt und das zuerst übergehende Destillat mit Kalium-Quecksilberjodid versetzt.

4) In dem mit Kalilauge versetzten Glycerin darf Kupfervitriol nicht reducirt werden.

5) Mit bekannten Reagentien darf das Glycerin weder Schwefelsäure noch Salzsäure und Salpetersäure so wie auch mit Schwefelwasserstoff keine Metalle zu erkennen geben.

Als Schädler das Glycerin in den Berliner Apotheken auf diese Weise prüfte, fand er es in einer grossen Anzahl derselben völlig probehaltig.

Zur Bereitung einer Glycerin-Lymphe, welche lange aufbewahrt werden soll, hält es Schädler zweckmässig, das Glycerin dazu nicht zu verdünnen, sondern das nöthige Wasser erst bei der Anwendung der Lymphe zuzusetzen, weil er vermuthet, dass das reine Glycerin die Glycerin-Lymphe länger vor Verderben schützen werde, als wenn man es mit seiner gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnt mit der Lymphe mischt, er hat darüber aber noch keine entscheidende Erfahrungen machen können.

Krystallisirtes Glycerin. Im Jahresberichte für 1867 S. 313 ist endlich mitgetheilt worden, dass das Glycerin auch krystallisirt erstarren könne, dass man aber dieses Krystallisiren noch nicht sicher in der Gewalt habe. Die Umstände, unter welchen das Krystallisiren immer beliebig hervorgebracht werden kann, scheint nun aber Kraut (Berichte der deutsch. chem. Ges. in Berlin IV, 894) entdeckt und darauf eine Reinigung des Glycerins gegründet zu haben, indem er für sich durch Abel in London auf die „Reinigung des Glycerins" ein Patent hat nehmen lassen. Es wird bei jener Mittheilung nur bemerkt, dass die Krystallisation des Glycerins schon bei +6° stattfinde.

Pinguedines. Fette.

Oleum Amygdalarum. Ueber das *Mandelöl* hat Rieckher (N. Jahrbuch d. Pharmac. XXXV, 84) verschiedene Erfahrungen aus seiner Praxis mitgetheilt und besprochen. Er legt auf ein feines und mildes Mandelöl besonders zu Emulsionen mit Recht einen grossen Werth, und empfiehlt daher, wie schon Mohr, die Selbstbereitung desselben, weil das käufliche Oel nicht sicher echt und gut sey. Es ist ferner bekannt, dass unter Mandelöl von jeher eigentlich nur das Oel aus *süssen* Mandeln verstanden worden ist, dass dasselbe mehrere Verschiedenheiten von dem aus *bitteren*

Mandeln besitzt und dass Hager (Jahresb. für 1870 S. 389) denselben noch kürzlich eine neue Abweichung hinzugefügt hat, aber darum scheint Rieckher das Oel aus bitteren Mandeln doch als zulässig zu betrachten, indem er bemerkt, dass sich seit der Zeit, wo man die Bereitung des Bittermandelwassers aus gepresster Mandelmasse als zweckmässiger und practischer erkannt hätte und allgemein befolge, die Mitverwendung des dabei nebenher gewonnenen Oels von selbst eingeführt habe, solches auch von der Preussischen und anderen Pharmacopoeen gebilligt werde, dass ferner das aus England importirte Mandelöl zufolge sicherer Nachrichten nur aus bitteren Mandeln gewonnen würde, und dass man es daraus auch sehr schön und untadelhaft gewinnen könne, selbst wenn man es vorschriftswidrig daraus in mässiger Wärme abpresse.

Das von Pharmacopoeen sowohl bei süssen als auch bitteren Mandeln vorgeschriebene *kalte* Auspressen vollendet sich bekanntlich, wie auch Rieckher fand, sehr langsam und bleibt, wenn man auch an beschleunigenden warmen Sommertagen arbeitet, doch immer eine langweilige und viel geringere Ausbeute gewährende Operation wie das Auspressen in der Wärme, und da Pettenkofer (Jahresb. für 1861 S. 108) gefunden zu haben angibt, dass das möglichst vollständige Auspressen der bitteren Mandeln in der Wärme für die Bereitung von Bittermandelwasser eher zweckmässig als irgendwie nachtheilig sey, so hält Rieckher die Darstellung und den Gebrauch des Mandelöls sowohl aus süssen wie aus bitteren Mandeln in folgender Art für ganz unbedenklich:

Die Mandeln werden fein zerstossen und dann *sogleich* der Pressung unterworfen in einer Presse, deren Pressplatten vorher durch heisses Wasser erwärmt worden sind. Mittelst einer Presse mit 2 Spindeln, einer endlosen Schraube und einem Schwungrad bekam Rieckher aus verschiedenen bitteren Mandeln durchschnittlich 35 Procent Oel, und er vermochte in dieser Weise 2 Auspressungen an einen Tage zu vollenden, wenn er zu jeder derselben 20 Unzen der zerstossenen Mandeln anwandte. Das Oel wurde dann in einer Porcellanschale auf einem Wasserbade erhitzt bis es völlig klar geworden, hierauf von ausgeschiedenen Substanzen abfiltrirt, in mehrere Standgefässe vertheilt, dieselben gut verschlossen und im Keller verwahrt, um sie der Reihe nach in der Officin gegen ein ausgebrauchtes zu wechseln, wodurch das gewöhnliche Einfassen, Vermischen der mit der Luft in Verkehr gewesenen (mehr oder weniger ranzig gewordenen) Portionen mit dagegen gut verwahrten Vorräthen etc. vermieden wird, was nachgeahmt zu werden verdient.

Das so aus bitteren Mandeln gewonnene Oel war goldgelb, milde und überhaupt tadellos. — Durch das *sofortige* Pressen der zerstossenen Mandeln soll offenbar das durch die Proteinstoffe in denselben bedingte rasche Ranzigwerden des Oels (Jahresb. für 1855 S. 134) vermieden werden, und im Uebrigen ist Ref. der Ansicht, dass man das aus bitteren Mandeln nebenbei gewonnene Mandelöl nur zu äusserlichen Zwecken, zu inneren Arzneiformen dagegen stets

das aus süssen Mandeln verwenden solle (vgl. „Aqua Amygd. am. conc.“ S. 220 in diesen Bericht).

Oleum Olivarum. In dem *Olivenöl* aus nicht ganz reifen Olivenfrüchten hat De Luc (Berichte der deutsch. chem. Ges. zu Berlin IV, 756) *Chlorophyll* und *Mannit* gefunden, und man sollte meinen, dass wenigstens der letztere auch noch in dem Oel ganz reifer Früchte vorkomme.

Oleum Palmae. Nachdem das bekanntlich schön rothgelbe *Palmöl* oder *Palmbutter* aus dem Fruchtfleisch von Elais guineensis schon lange angewandt, auch schon häufig chemisch untersucht und im Wesentlichen aus Palmitin und Elain bestehend erkannt worden ist, hat Oudemans (Journ. für pract. Chemie N. F. II, 393) nun auch das butterartige Fett aus den *Kernen* der genannten Palme chemisch untersucht, welches in der letzteren Zeit so massenhaft daraus bereitet und anstatt der theureren Cocosbutter von Cocos nucifera und C. butyracea zur Fabrikation von Seife verwendet wird, dass es selbst einen Einfluss auf den Preis von anderen Fettarten auszuüben angefangen hat.

Die genannten Kerne betragen von den Früchten etwa 20 Procent und kommen je nach den Absendungsorten unter den Namen „Lagos-, Congo-, Acra-, Benin-, Loanda-, Shezbro- etc. Palmkerne nach Europa und zwar dadurch sehr billig, dass man die Zwischenräume der Fässer in den Schiffen damit ausfüllt. Beim Pressen liefern diese Kerne 35 bis 45 Procent Fett, welches je nach der Sorgfalt bei der Bereitung fast weiss bis gelblich gefärbt ist. Nach der bekannten Untersuchungsmethode der Fette von Heintz hat Oudemans darin gefunden:

Elain	27,0 Proc.
Stearin und Palmitin . .	31,7 „
Laurin	41,3 „

in der Art, dass das Laurin kleinere Mengen von *Caprinin*, *Capranin* und *Capronin* und dass das Stearin und Palmitin wahrscheinlich auch eine kleinere Menge von *Myristin* einschliesst.

Dieses Fett ist also von dem Fett aus dem Fruchtfleische nicht unerheblich verschieden.

Oleum Ricini. Ueber die Gewinnung des *Ricinusöls* in der Fabrik von Daniel zu Marysville in Californien werden in dem „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 927“ folgende Mittheilungen gemacht: die Maschienerie dazu ist eben so wie die Bearbeitung der Ricinussamen darin überraschend einfach. Die Samen werden zunächst (enthülset?) in einem Ofen 1 Stunde lang einer trocknen Hitze unterworfen, wodurch sie so erweichen, um dann gepresst werden zu können (vorher nicht zerstampft?) Zu diesem Pressen dient eine Schraubenpresse, welche durch Pferde gedreht wird und so beschaffen ist, um damit täglich 80 bis 100 Gallonen (1 etwa = 10 Pfund) Ricinusöl abpressen zu können. Hieraus

wird das Oel mit einer gleichen Volummenge Wasser in einem eisernen Kessel 1 Stunde lang gekocht, bis zum folgenden Tage ruhig gestellt, dann von dem Wasser getrennt, in einem 60 bis 100 Gallonen fassenden Klärungsgefäss von Zink etwa 8 Stunden lang der Sonne ausgesetzt und darauf in die Gefässe gefüllt, womit man es in den Handel bringt. — Eine Tonne (etwa 2240 Pfund) Ricinussamen wird mit 90 Dollar bezahlt und aus 100 Pfund Samen sollen 5 Gallonen Oel erzielt werden.

Man scheint hier wohl fragen zu dürfen: ist das Kochen des Oels mit dem Wasser wirklich erforderlich und zieht das Wasser dabei nicht viel von dem wirksamen Bestandtheil des Oels aus? sollte man das Oel daher durch eine einfache Filtration nicht auch klar und viel wirksamer erhalten können?

Zu den bereits bekannten Eigenthümlichkeiten des *Ricinusöls* hat Popp (Archiv der Pharmacie CXCV, 233) wieder eine neue aufgefunden und zwar in dem Verhalten desselben gegen polarisirtes Licht. Während nämlich alle übrigen fetten Oele, so wie auch die Schmalz- und Talgarten kein Rotationsvermögen besitzen, lenkt das Ricinusöl das polarisirte Licht nach Rechts ab, und ergab sich die specifische Drehkraft als: (α) = +12°,15.

Dieses Rotationsvermögen zeigte sowohl das italienische als auch das ostindische Oel, und dürfte dasselbe vielleicht einmal zur Entdeckung der Verfälschung mit anderen Oelen benutzt werden können, indem sich dann die Grade der Ablenkung umgekehrt proportional zu den Procenten des beigemischten Oels verhalten würden, welche Prüfung jedoch leider nur eine beschränkte bleiben kann, da die specifische Drehkraft zu gering ist, um kleine Mengen von einem beigemischten Oele ausweisen zu können.

Dieses Rotationsvermögen scheint jedoch eben so wenig, wie die purgirenden Wirkungen dem Oele selbst anzugehören, indem Popp hinzufügt, dass er in dem Oele constant einen Gehalt an Stickstoff gefunden habe, den er, wie schon bei einer früheren Mittheilung (Jahresb. für 1870 S. 209) einem in dem Oel aufgelöst vorkommenden Alcaloid zuschreiben zu müssen glaubt, welches die purgirenden Wirkungen des Oels begründe, und welches wie fast alle Alcaloide das polarisirte Licht ablenke. Darin und in der hinzugefügten Bemerkung, dass dieser Körper in dem Oele je nach seiner Bereitungs- und Behandlungsweise in verschiedener Menge vorkommen und das Oel daher ungleich stark purgirend wirken könne, hat Popp offenbar recht, ob aber dieser Körper eine *purgirend wirkende Base* ist, erscheint sehr fraglich und ist darüber bei dem Referat über seine früheren Angaben in dem citirten Jahresberichte schon ein Weiteres erörtert worden.

Oleum jecoris Aselli. Bekanntlich hat der *Leberthran* für manche Personen einen so widrigen Geruch und Geschmack, dass sie ihn einzunehmen sich nur schwer überwinden können. Um dieses Hinderniss zu beseitigen, empfiehlt Pavesi (Journ. de Ph. et de Ch. 4e Sér. XIII, 172) allemal 40 Theile des Leberthrans mit 2 Thei-

len gebranntem und gemahlenem Caffee und 1 Theil reiner Thierkohle innig zu mischen, 1/4 Stunde lang im Wasserbade auf +50—60° zu erhitzen, dann unter öfterem Durchschütteln noch 2 bis 3 Stunden stehen zu lassen und nun durch Papier zu filtriren. Der so behandelte Leberthran soll klar und ambrafarbig seyn, kaum nach Thran riechen und im Geruch und Geschmack an Caffee erinnern. Reagentien sollen darin alle Principe des reinen Oels ausweisen. — Das wird wohl alles richtig befunden werden, ob aber der Thran dadurch, wie wahrscheinlich, wesentliche Bestandtheile verloren hat, ist eine andere Frage.

Axungia Porci. Als Shuttleworth (Chicago Pharmacist IV, 159) mit einem *Schweineschmalz*, welches er von einem angesehenen Schweinehändler eingekauft hatte und ausserordentlich schön weiss aussah, Unguentum Hydragyri citrinum herzustellen unternahm, wurde dasselbe bei dem Zusatz der salpetersauren Quecksilberlösung nicht, wie bekannt, gelb, sondern bleigrau und bald darauf ganz schieferfarbig, und als er die Ursache davon in dem Schmalz suchte, fand er dasselbe mit einer reichlichen Menge von Kalk vermischt oder verfälscht. Bei einem Schmalzbereiter erfuhr er dann, dass man dem Schmalz sehr gewöhnlich 2 bis 5 Proc. Kalkmilch des besseren Ansehens und Conservirens wegen incorporire, worauf man auch noch 25 Procent Wasser hineinarbeiten könne. Zur Prüfung braucht man ein solches Schmalz wohl nur mit einem Zusatz von etwas Salzsäure zu schmelzen, um eine Lösung von Chlorcalcium hervorzubringen, auf der dann das klare schmelzende Fett schwimmt, wodurch man nicht blos den Kalk erkennt, sondern auch einen Begriff über die Menge des hineingearbeiteten Wassers bekommt. — Zur

Aufbewahrung des Schweineschmalzes bringt man dasselbe in der Apothecaries Hall in Glasgow nach einer Mittheilung von Ebert (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 566) in Schweineblasen, worin es, wenn sie fest zugebunden erhalten und im kühlen Keller aufgehangen werden, selbst im heissen Sommer nicht ranzig werden soll. Hierbei ist doch wohl nur die Ausschliessung der Luft die Ursache der Conservirung, und dann liesse sich vielleicht noch zweckmässiger und bequemer ein weitmündiges und gut schliessendes Stöpselglas anwenden.

Butyrum. Zur Prüfung der *Butter* hat Hoorn (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 S. 6) in einem Petroleumäther von +80 bis 110° Siedepunkt und 0,69 spec. Gewicht bei +15° ein sehr practisches Mittel gefunden.

Man bedient sich dazu einer etwa 2 Decimeter langen Glasröhre, deren oberen 2/3 einen Durchmesser von 2 Centimeter haben und das untere 1/3 verengt, unten zugeschmolzen und in Zehntel Cub.-Centim. getheilt ist. In diese Röhre bringt man 10 Grammen der zu prüfenden Butter, fügt 30 Cub.-Centim. Petroleumäther hinzu, verschliesst die Röhre, schüttelt durch einander und stellt

dieselbe den engeren Theil nach unten gerichtet ruhig. Nach etwa 1/2 Stunde hat sich dann die Lösung sämmtlicher Fettstoffe der Butter in dem Aether oben auf geklärt, während sich die fremden Substanzen der Butter in dem unteren engeren Theil der Röhre in Gestalt einer wässrigen Flüssigkeit abgesetzt haben, und kann dann deren Menge, weil sich dieselbe und die Fettlösung scharf begrenzen, leicht abgelesen werden. Die abgelesenen C.C. entsprechen dann einer gleichen Anzahl von Decigrammen und weisen also schon ohne Weiteres die Procente der fremden Stoffe in der Butter aus. Will man jedoch eine genaue Bestimmung derselben machen, so muss man sie nach dem Abgiessen der Fettlösung noch einmal in gleicher Weise mit Petroleumäther behandeln.

Gute Butter weist nur 10 bis 14, schlecht bereitete dagegen bis zu 20 und absichtlich verfälschte bis zu 40 Procent fremder Stoffe aus, unter denen am häufigsten incorporirtes Wasser vorkommt, aber zuweilen auch eine Lösung von Leim, Mehl, Kartoffelbrei, zerriebenen Kartoffeln etc., die dann leicht weiter zu verfolgen und zu bestimmen sind.

Darauf wird die Prüfung der Butter mit dem Petroleumäther noch weiter auf andere, ihr incorporirte Fette (Talg, Schweineschmalz, Kalbsfett etc.) in der Weise ausgedehnt, dass man die von der wässrigen Flüssigkeit abgegossene Lösung des Butterfetts in Petroleumäther verdunstet, von der völlig vom letzten befreiten Fettmasse 1 Gramm in 7 Grammen Petroleumäther in einer verschlossenen Flasche warm völlig auflöst und das Gefäss dann mehrere Stunden lang in Wasser von +10 bis 15° stellt. Die leichter löslichen Fette der Butter bleiben dabei völlig aufgelöst, während sich die genannten schwerer löslichen Fette wieder ausscheiden, wenn deren Menge nicht unter 10 Proc. beträgt.

b. Einatomige Alkohole.

Metamerien und *Isomerien* der einatomigen Alkohole und deren Derivate. Bei den stets eifrig betriebenen chemischen Studien dieser Alkohole hat es sich bekanntlich herausgestellt, dass sie nicht allein analoge Reihen von näheren und entfernteren Verwandlungsproducten oder Derivaten (Aldehyde, Säuren, Aether, Säureäther, Glycole etc.) erzeugen und aus diesen auch wieder regenerirt werden können, sondern jene (Alkohole) wie diese (Derivate) auch aus verschiedenen Materialien hervorzugehen und selbst je nach dem ungleichen Ursprunge zwar procentisch gleich zusammengesetzt, aber in den physikalischen und chemischen Eigenschaften sogar mehrfach verschieden, somit in Gestalt von metamerischen oder isomerischen Modificationen aufzutreten vermögen. Wiewohl nun unter den Derivaten schon länger mehr zufällig als gesucht vereinzelte Beispiele von solchen Modificationen oder Formen (z. B. Jahresb. für 1854 S. 164) bekannt geworden waren, so haben doch erst Friedel, Wurtz und Linnemann im Jahre 1863 (Jahresb. für 1863 S. 165, 166 u. 167) ziemlich gleichzeitig, aber

unabhängig von einander derartige Beispiele von den Alkoholen selbst nachgewiesen, nämlich durch Kunsterzeugnisse, welche mit dem Propyl-Alkohol und mit dem Amyl-Alkohol in der Form, worin sie als Producte von Gährungen aufgefunden waren, eine völlig gleiche procentische Zusammensetzung zu erkennen gaben, aber in den Eigenschaften wesentliche Abweichungen darboten, und von nun an entwickelte sich ein eben so reges als höchst erfolgreiches Streben, nicht allein für alle übrigen Alkohole solche Modificationen aufzusuchen, jene wie diese in ihren Derivaten vergleichend zu verfolgen, und die Anzahl der Modificationen von den Alkoholen und von den Derivaten derselben festzustellen, sondern auch wissenschaftliche Erklärungen darüber zu geben.

So lange wie für einige unter den Producten von Gährungen aufgefundene Alkohole nur erst *ein* Kunsterzeugniss von derselben Zusammensetzung, aber von anderen Eigenschaften hervorgebracht worden war, betrachtete man jene als die *primären* oder normalen und diese Kunsterzeugnisse als daneben zu stellende *secundäre* Alkohole, und glaubte die Ursache ihrer Verschiedenheiten, wie bei so vielen anderen metamerischen Körpern, in einer ungleichen Gruppirung der Atome suchen und durch die Formeln erklären zu können, welche in den Jahresberichten für 1863 S. 160 und für 1864 S. 216 mitgetheilt worden sind, die aber nachher ihre Bedeutung verlieren mussten, als man gefunden hatte, dass auf analogen Wegen für gewisse Alkohole gar kein secundärer Alkohol zu erzielen war, während für andere 1, 2, 3 etc. verschiedene Modificationen erhalten wurden, denen jedenfalls auch nur eine ungleiche Gruppirung der Atome zu Grunde liegen konnte, und hält man sich gegenwärtig auf Grund der als festgestellt erachteten Vieratomigkeit des Kohlenstoffs und der jetzt herrschenden Ideen über die Verketttungsweise der Atome zu der Annahme berechtigt, dass nur ein Methyl- und Aethyl-Alkohol, nur 2 Propyl-Alkohole, nur 4 Butyl-Alkohole etc. existiren können, und dass die verschiedene Constitution derselben durch solche rationelle Formeln aufgeklärt erscheine, wie ich sie nachher beispielsweise für die 4 aufgefundenen Butyl-Alkohole aufstellen werde, und wie man sie gegenwärtig „Structurformeln“ zu nennen beliebt.

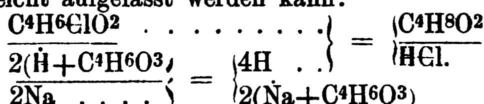
Daran knüpfte sich denn auch sogleich die Frage, welche unter den erkannten metamerischen Formen der eigentlich primäre (normale) Alkohol sey, dem die übrigen Formen als secundäre, tertiäre etc. Alkohole anzureihen seyn würden. Die Entscheidung dieser Frage konnte natürlich nur auf ungleiche Verwandlungsproducte derselben durch chemische Agentien gegründet und dazu bei der vorgenommenen vergleichenden Erforschung wohl keine characteristischer und entscheidender erkannt werden, als welche die verschiedenen Formen von einerlei Alkohol bei einer flammenlosen Oxydation (durch freien Sauerstoff unter dem Einfluss von Fermenten, durch nascirenden Sauerstoff aus Kalibichromat mit Schwefelsäure etc) hervorbringen, indem sie dabei übergehen *entweder* in wahre *Aldehyde* und darauf in Säuren, welche beiden Körper-

klassen noch dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, wie die ursprünglichen Alkohole, *oder* in sogenannte *Acetone* und darauf in Säuren, welche letzteren eine geringere Anzahl von Kohlenstoffatomen einschliessen, als die zu ihrer Erzeugung angewandten Alkohole. Vom Aethyl-Alkohol, für den keine metamerische Modification hat hervorgebracht werden können, ist die Fähigkeit, durch Oxydation einen wahren Aldehyd und eine Säure von einem ihm gleichen Gehalt an Kohlenstoff hervorzubringen, schon lange und zu allererst erkannt worden, und muss er daher als der Repräsentant einer Reihe von Alkoholen angesehen werden, welche nicht allein diese Fähigkeit, sondern auch alle übrigen chemischen Verhältnisse in völlig analoger Art besitzen und welche daher mit vollem Rechte das Epitheton *primäre* Alkohole beanspruchen und beigelegt erhalten haben. In dieser Reihe schliesst sich dem Aethyl-Alkohol zunächst der Methyl-Alkohol an, wie Hofmann erst kürzlich ganz vollständig nachgewiesen hat, und darauf von den metamerischen Formen der übrigen einatomigen Alkohole immer nur *eine* und zwar diejenige, welche sich in ihren Derivaten dem Aethyl-Alkohol völlig analog verhält, und welcher sich dann die übrigen Formen, die mit Sauerstoff sogenannte Acetone und daraus weiter Kohlenstoff-ärmere Säuren hervorbringen, als *secundäre, tertiäre* etc. Alkohole anschliessen und zwar in der Reihenfolge, welche der Siedepunkt derselben bestimmt, indem es sich ergeben hat, dass die primären Alkohole immer den höchsten Siedepunkt besitzen, und dass dieser für jeden der daneben zu stellenden metamerischen Alkohole der Reihe nach erheblich niedriger ist, wie solches die nachher folgenden metamerischen Formen von Butyl-Alkohol ausweisen.

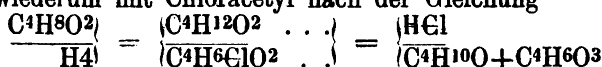
Bei den neuesten Studien hat es sich ferner ergeben, dass die zuerst als Gährungsproducte aufgefundenen Alkohole nicht immer primäre sind, wie man früher annehmen zu können glaubte, und dass unter den erkannten metamerischen Formen eines einatomigen Alkohols überhaupt nur erst diejenige als die primäre angesehen werden kann, welche sich bei ihrer Oxydation dem Aethyl-Alkohol völlig analog verhält, wofür der nachher weiter besprochene Butyl-Alkohol ein redendes Beispiel gibt, weil von demselben bereits schon 4 metamerische Formen aufgestellt worden waren, welche Saytzeff und Lieben & Rossi kürzlich zu 3 reducirten, von denen jedoch noch keine die primäre war, die sie dann aber künstlich hervorbrachten und wodurch nun die theoretisch gefolgerten 4 Butyl-Alkohole sicher gestellt erscheinen.

Diese künstliche Erzeugung der primären einatomigen Alkohole besteht im Allgemeinen in der Verwandlung der denselben entsprechenden primären Säuren in die Aldehyde derselben und Einführung von nascirendem Wasserstoff in dieselben (Jahresb. für 1862 S. 191), und ist das Product der gesuchte primäre Alkohol, wenn er bei einer geeigneten Oxydation wieder denselben Aldehyd und dieser wiederum dieselbe Säure gibt, als von welcher man ausgegangen war.

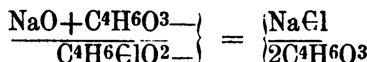
Die Verwandlung der primären Säuren in die entsprechenden Aldehyde kann direct durch den Einfluss von nascirendem Wasserstoff aus Wasser mit Natriumamalgan etc. auf die *wasserhaltigen* Säuren nicht erreicht werden, wohl aber nach Saytzeff (Journ. für pract. Chem. N. F. III, 76) auf *wasserfreie* Säuren und auf *Säurechloride*, deren Reduction und Hydrogenisirung sich gleichzeitig vollzieht, wenn man eine Mischung der Säure-Hydrate und Säure-Chloride von einerlei Alkohol in dem Atomverhältniss wie 2 : 1 (z. B. zur Herstellung von Aethyl-Alkohol 2 Atome Essigsäurehydrat = $\dot{H} + C^4H^6O^3$ und ein Atom Chloracetyl = $C^4H^6ClO^2$) mit Natriumamalgan behandelt. Das Essigsäurehydrat ist dann der nascirenden Wasserstoff abgebende Körper dadurch, dass es unter Abscheidung des Quecksilbers mit dem Natrium ein Natronsalz und Wasserstoff hervorbringt, von welchem letzteren dann 4 Atome mit dem Säurechlorid 1 Atom Salzsäure und 1 Atom Aldehyd erzeugen, wie z. B. aus der folgenden Gleichung für den Essigsäure-Aldehyd = $C^4H^8O^2$ leicht aufgefasst werden kann:



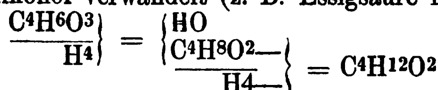
Inzwischen verläuft der Process nicht so glatt und es knüpfen sich sogleich noch 2 andere Processe daran, nämlich 1) wird der entstehende Aldehyd durch den nascirenden Wasserstoff gleich weiter in den entsprechenden Alkohol (der Essigsäure-Aldehyd +4H in Aethyl-Alkohol = $C^4H^{12}O^2$) übergeführt, welcher sich mit noch unverändertem Säurechlorid zu Salzsäure und einem Säureäther umsetzt (z. B. Essigsäure-Aldehyd mit 4H zu Aethyl-Alkohol und dieser wiederum mit Chloracetyl nach der Gleichung



zu Salzsäure und Essigäther), und 2) erzeugt das entstehende Natronsalz mit dem Säurechlorid einerseits Chlornatrium und anderseits eine wasserfreie Säure (z. B. essigsaures Natron mit Chloracetyl nach



Chlornatrium und wasserfreie Essigsäure), welche Säure in dem *wasserfreiem* Zustande sich durch weiter nascirenden Wasserstoff in Wasser und zunächst in einen Aldehyd und darauf in den entsprechenden Alkohol verwandelt (z. B. Essigsäure nach



in Wasser, Essigsäure-Aldehyd und darauf in Aethyl-Alkohol), welcher Alkohol sich dann mit vorhandenem Säurechlorid in derselben Art wie vorhin zu Salzsäure und einem Säureäther umsetzt, in Folge dessen das Endresultat der Reaction also ein Gemisch von

Chlornatrium und dem in doppelter Weise erzeugten Säure-Aether betrifft, aus welchem letzteren dann durch Zersetzung mit Kalilauge und Abdestillation der entsprechende Alkohol erhalten werden kann (z. B. aus Essigäther der Aethyl-Alkohol). — Auf diese Weise hat Saytzeff kürzlich Aethyl-Alkohol, Propyl-Alkohol und Butyl-Alkohol künstlich dargestellt.

Ein anderes Verfahren, aus den normalen Säuren die entsprechenden Aldehyde hervorzubringen, besteht darin, dass man solche Säuren in Kalksalze verwandelt, dieselben mit ameisensaurem Kalk zu gleichen Atomen vermischt, das Gemisch der trocknen Destillation unterwirft und aus den Producten den erzeugten Aldehyd isolirt, um diesen dann mit nascirendem Wasserstoff in den entsprechenden Alkohol überzuführen. Diese Methode ist zwar schon früher mehrseitig, aber erfolglos versucht worden, während Lieben & Rossi (Annal. der Chem. und Pharmac. CLVIII, 137) sie kürzlich als sehr zweckmässig befunden und zur Erzielung von mehreren primären Aldehyden etc., wovon nachher etwas specieller die Rede seyn wird, mit Glück angewandt haben.

Da es nun schon lange bekannt gewesen (Jahresb. für 1848 S. 122) und kürzlich durch Lieben & Rossi aufs Neue wieder bestätigt worden ist, dass man die Alkoholsäuren durch Verwandlung in sogenannte Nitrile (Cyanüre von Aetherradicalen, z. B. Cyanmethyl $= C^2H^6 + C^2N$) und Behandeln derselben mit Kalilauge in 2 Atome Kohlenstoff mehr enthaltende Alkoholsäuren überführen kann, so folgt daraus als ein Triumph für die Wissenschaft das Resultat, dass man *einerseits* von der Kohlenstoff-ärmsten Alkoholsäuren zu einer Reihe von denselben aufsteigen kann, worin jedes folgende Glied 2 Atome Kohlenstoff mehr enthält, und welche mit der Kohlenstoff-reichsten endigt, und *anderseits*, dass man aus allen diesen Säuren die entsprechenden Aldehyde, daraus wieder die entsprechenden Alkohole, mithin sämmtliche einer Reihe angehörigen Glieder von denselben und daraus alle den Alkoholen eigenthümlichen Derivate künstlich hervorzubringen vermag.

Dafür endlich, dass auch wirklich *isomerische* Alkohole existiren, bietet vor allen anderen der Amyl-Alkohol ein deutlich redendes Beispiel, indem, wie schon im vorigen Jahresberichte S. 337 und auch in diesem Berichte bei den Artikeln „Valeriansäure" und „Amyl-Alkohol" wieder vorgelegt worden ist, nicht allein von ihm selbst mehrere durch gewisse ungleiche namentlich auch optische Verhältnisse verschiedene Varietäten existiren, sondern diese durch Oxydation auch Aldehyde und Valeriansäuren liefern, welche eben so viele Kohlenstoffatome enthalten, wie jene Varietäten, und in welchen sich auch die isomerischen Differenzen derselben fortgesetzt vorfinden.

Die hier kurz und in allgemeinen Zügen vorgelegten Verhältnisse der einatomigen Alkohole sind zwar meist nicht mehr neu, aber sie betreffen gerade diejenigen derselben, welche in der letzten Zeit und namentlich im gegenwärtigen Jahre vielseitig bearbeitet, dadurch sehr erweitert und befestigt wurden. Eine ausführliche Ab-

handlung derselben gehört natürlich ganz in das Gebiet der organischen Chemie, bis zu einem gewissen Grade hat jedoch auch die practische Pharmacie davon Kenntniss zu nehmen, weil mehrere (allerdings verhältnissmässig wenige) Glieder sowohl von den Alkoholen als auch von deren Derivaten eine sehr wichtige medicinische Anwendung finden, bei denen es sicher nicht gleichgültig seyn kann, in welcher der davon existirenden metamerischen oder isomerischen Formen wir sie dazu herstellen und dispensiren, indem sich die ungleichen Eigenschaften gewiss auch auf ihre Wirkungen im lebenden Organismus erstrecken, so dass sie nothwendig aus den Quellen und in der Form gewonnen werden müssen, wie sie bei der Prüfung ihrer Wirkungen ursprünglich verwandt wurden. Die Pharmacie hat also zu lehren, wie die richtigen Glieder hergestellt werden müssen, wodurch ihre richtige Beschaffenheit erkannt werden kann, und wie die übrigen isomerischen und metamerischen Formen davon unterschieden werden können, um so viel mehr, als dieselben im practischen Leben meist nur einerlei Namen führen und der Fabrikant zur Bereitung einen anderen Weg eingeschlagen haben könnte, der ihm das Präparat zwar einfacher und billiger, aber in einer unrichtigen Modification liefert, wie z. B. die Valeriansäure (S. 273). Schon in allen vorhergehenden Jahresberichten habe ich diese Aufgabe berücksichtigt, so auch vielfach in dem gegenwärtigen Bericht, und dürften in der Folge wohl noch häufigere Veranlassungen dazu vorkommen. Eben daher habe ich im Vorhergehenden eine allgemeine Grundlage aufgestellt, um bei jeder Gelegenheit darauf Bezug nehmen und die pharmaceutischen Aufgaben dadurch kürzer und klarer erledigen zu können.

Säure-Aether von Aetheroxyden und Säuren, welche einerlei Alkohol zugehören. Wie man diese Körper nach Saytzeff aus den Alkoholen mit den Säurechloriden herstellen kann, habe ich bereits S. 334 theoretisch vorgelegt. Auf diesem Wege hat derselbe

Essigsaures Aethyloxyd aus Aethyl-Alkohol mit Chloracetyl
Propionsaures Propyloxyd aus Propyl-Alkohol mit Chlorpropyl
Buttersaures Butyloxyd aus Butyl-Alkohol mit Chlorbutyl

dargestellt, worin aber wohl mehr theoretisch Interessantes als practisch Verwerthbares zu liegen scheint. Uebrigens ist es klar, dass man auf diesem Wege auch Säure-Aether wird herstellen können, deren Aetheroxyde und Säuren verschiedenen Alkoholen angehören, wenn man entweder einerlei Alkohol mit verschiedenen Säurechloriden oder einerlei Säurechlorid mit verschiedenon Alkoholen zu gleichen Atomen auf einander wirken lassen würde, in Folge dessen z. B. Methyl-Alkohol und Chloracetyl essigsaures Methyloxyd liefern werden.

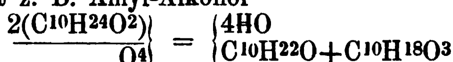
Dagegen haben Pierre & Puchot (Journ. de Ch. et de Pharmac. 4 Ser. XIII, 369) ein so einfaches Verfahren zur Erzielung von Säureäthern mit Oxyden und Säuren von einerlei Alkohol ermittelt, dass es offenbar eine practische Bedeutung hat,

indem es darin besteht, dass man den aus Kalibichromat und Schwefelsäure nascirenden Sauerstoff in der Menge und sowohl bei angemessener Verdünnung als auch Vermeidung einer Selbsterwärmung auf die Alkohole wirken lässt, dass diese nur theilweise zu Aldehyden und dann zu Säuren oxydirt werden können. Auf diese Weise haben jene Chemiker bereits

Valeriansaures Amyloxyd aus Amyl-Alkohol
Propionsaures Propyloxyd aus Propyl-Alkohol
Buttersaures Butyloxyd aus Butyl-Alkohol

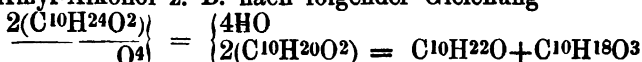
dargestellt und hegen sie dabei auch die Meinung, dass man aus diesen Aethern durch Zersetzung in bekannter Art mit Alkalien am sichersten die darin gebundenen Alkoholsäuren werde rein erhalten können.

Es ist klar, dass zu dieser Verwandlung allemal 2 Atome der Alkohole 4 Atome Sauerstoff bedürfen, um damit nach der Gleichung mit z. B. Amyl-Alkohol



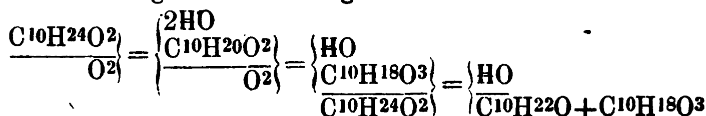
$$\frac{2(C^{10}H^{24}O^{2})}{O^{4}} = \begin{cases} 4HO \\ C^{10}H^{22}O + C^{10}H^{18}O^{3} \end{cases}$$

das valeriansaure Amyloxyd unter Ausscheidung von 4 Atomen Wasser hervorzubringen. Pierre & Puchot scheinen nun anzunehmen, dass die beiden Atome Alkohol durch die O^4 zu 4 Atomen Wasser und zu 2 Atomen Aldehyd oxydirt würden und dass sich diese letzteren dann gerade auf zu dem Säureäther umsetzen, beim Amyl-Alkohol z. B. nach folgender Gleichung



$$\frac{2(C^{10}H^{24}O^{2})}{O^{4}} = \begin{cases} 4HO \\ 2(C^{10}H^{20}O^{2}) = C^{10}H^{22}O + C^{10}H^{18}O^{3} \end{cases}$$

und zwar, weil sie die erzeugten Aether etwas aldehydhaltig fanden. Aber darum kann sich der Process doch auch vielleicht wahrscheinlicher so gestalten, dass die 4 Atome Sauerstoff nur einen Atom Alkohol zu 3 Atomen Wasser und 1 Atom Säure oxydiren, und dass diese dann aus dem zweiten Atom Alkohol unter Abscheidung von 1 Atom Wasser den Aether erzeugt, z. B. beim Amyl-Alkohol nach folgender Gleichung



$$\frac{C^{10}H^{24}O^{2}}{O^{2}} = \begin{cases} 2HO \\ \frac{C^{10}H^{20}O^{2}}{O^{2}} \end{cases} = \begin{cases} HO \\ \frac{C^{10}H^{18}O^{3}}{C^{10}H^{24}O^{2}} \end{cases} = \begin{cases} HO \\ C^{10}H^{22}O + C^{10}H^{18}O^{3} \end{cases}$$

welche Ansicht schon bekannten Erfahrungen entspricht, während eine Umgruppirung von 2 Atomen Aldehyd zu einen Säureäther wohl noch nicht dagewesen ist, und daher etwas unwahrscheinlich aussieht.

Pierre & Puchot wenden etwas mehr Kalibichromat und Schwefelsäure an, so dass der daraus resultirbare Sauerstoff etwas mehr beträgt, wie theoretisch nöthig wäre, wahrscheinlich aber erforderlich, weil man in der Kälte operirt und deshalb die Umwandlung in Chromalaun und Sauerstoff nicht völlig erfolgt.

Beim richtigen Operiren scheiden sich die Saureäther oben auf der Mischung von selbst ab, aber immer gemengt noch mit etwas

Aldehyd und unverändertem Alkohol, so dass der zuletzt abgenommene Aether durch fractionirte Rectification davon getrennt werden muss.

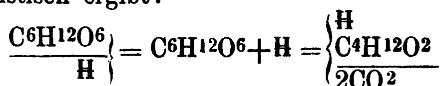
Das Specielle über die Bereitung der vorhin genannten 3 Säureäther werde ich nachher bei den betreffenden Alkoholen (Propyl-Alkohol, Amyl-Alkohol und Butyl-Alkohol) angeben.

Ob dieses Verfahren auch bei essigsaurem Aethyloxyd, ameisensauren Methyloxyd etc. anwendbar ist, muss noch geprüft werden.

Gährungen. Ueber *Gäscht* und andere *Fermente* hat Watkins (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 887; 907 und 925) eine sehr interessante Abhandlung herausgegeben, deren Mittheilung aber hier zu weit führen würde, so dass ich hier darauf hinweise. — Für die

Weingährung ist ferner von Petit (Compt. rend. LXXII, 267) eine ganz *neue* Theorie aufgestellt worden, welche kurz im Folgenden besteht:

Wenn der Zucker in Wasser aufgelöst worden ist und die Kefe (Hefekügelchen) hineinkommen, so wird Wasser zersetzt, der Sauerstoff desselben wird von den Hefekügelchen verbraucht, während der Wasserstoff sich mit 1 Atom Zucker assimilirt zu einem Körper = $C^6H^{12}O^6 + H$, welcher dann zerfällt in Weingeist, Kohlensäure und in Wasserstoff, welcher im Abscheidungsmomente mit einem zweiten Atom Zucker denselben Körper erzeugt, der wieder in gleicher Weise zerfällt in der Art, dass er denselben Process wiederholt, so lange noch Zucker vorhanden ist, wie folgende Gleichung atomistisch ergibt:



$$\left.\frac{C^6H^{12}O^6}{H}\right\} = C^6H^{12}O^6 + H = \left\{\begin{array}{l} H \\ C^4H^{12}O^2 \\ \hline 2CO^2 \end{array}\right.$$

Diesem nach könnte 1 Aequivalent Wasserstoff eine unbegrenzte Anzahl von Zuckeratomen der Reihe nach im Weingeist und Kohlensäure spalten, wenn dieser Process nicht durch einen secundären begränzt würde, nämlich durch den, dass nach



$$\left.\frac{C^6H^{12}O^6}{2H}\right\} = C^6H^{16}O^6$$

aus 1 Atom Zucker und 2 Aequivalenten Wasserstoff 1 Atom *Glycerin* hervorgebracht wird. — Diese Theorie gründet Petit auf folgende Thatsachen:

Die Hefekügelchen können ohne Gährung entstehen, und hat Berthelot bereits nachgewiesen, dass die Weingährung bei Abwesenheit von Hefekügelchen stattfinden kann.

In einer filtrirten gährungsfähigen Flüssigkeit entstehen Hefekügelchen ohne den Einfluss der Gährung, und beginnt diese erst dann, wenn sich eine gewisse Anzahl von Hefekügelchen erzeugt und zu Boden gesetzt hat, und die Blasen von Kohlensäuregas steigen dann ausschliesslich von dem Boden auf.

Die Gährung wird verzögert und selbst ganz unterbrochen wenn die Lösung des Zuckers sehr verdünnt ist.

Durch Vermehrung der relativen Menge von Ferment kann die gährungsverhindernde Wirkung von Kreosot, Quecksilberchlorid, Säuren etc. überwunden werden.

Ist das Verhältniss zwischen Zucker und Ferment zweckmässig, so beginnt die Gährung sofort.

Verändert man innerhalb sehr weiter Grenzen die Menge des Zuckers (von 20 bis zu 300 Grammen auf 1 Liter Wasser), so bleibt für einerlei Menge von Ferment die Quantität von der sich entwickelnden Kohlensäure doch immer eine gleiche.

Nach einer gewissen Zeit, welche bis zum Erreichen eines Maximums erforderlich war, ist die Menge des sich entwickelnden Gases proportional der Zeit.

Schwefligsaure Salze verhindern die Gährung nicht, aber sie werden dabei in schwefelsaure Salze verwandelt.

Bierhefe in Wasser suspendirt absorbirt eine gewisse Menge von Jod und verwandelt dasselbe in Jodwasserstoff; die mit Jod gesättigte Flüssigkeit kann einige Zeit nach der Gährung eine neue Quantität Jod absorbiren; bei Gegenwart der Hefe wird nämlich Wasser zersetzt, und während sich der Wasserstoff desselben mit dem Jod zu Jodwasserstoff vereinigt, wirkt der Sauerstoff des Wassers auf die Hefe.

Durch die Wirkung des Sauerstoffs aus dem Wasser werden, wenn keine schwefligsauren Salze zugegen sind, Essigsäure und Bernsteinsäure erzeugt.

Ueber die Weingährung hat auch Dubrunfaut (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XIII, 195 und 257 und XIV, 343) seine gegenwärtigen Ansichten vorgelegt, auf die ich hier hinweisen muss, und erwähnen will ich daraus nur noch, dass er, gleich wie früher Mulder, unter den Gährungsproducten auch Ammoniak gefunden hat.

Die eben so umfangreiche wie interessante Abhandlung über die Resultate der die Alkohol- und Milchsäure-Gährung betreffenden Untersuchungen von Harz, dessen Druck in der vorigjährigen „Zeitschrift des Oesterr. Apotheker-Vereins (Jahresb. für 1870 S. 398)“ begonnen wurde, ist nun in derselben Zeitschrift für 1871 S. 2—9; 37—46; 69—76 und 101—106 vollendet worden. Von der ganzen Abhandlung ist ferner ein Separat-Abdruck gemacht und in den Buchhandel gesetzt worden unter dem Titel, welcher in der Literatur S. 4 sub No. 21 d. Berichts angegeben worden ist, und weise ich hier um so mehr darauf hin, als sie zur richtigen Würdigung in ihrem ganzen Umfange, mit dessen Aufnahme ich die Grenzen dieses Berichts überschreiten würde, gelesen werden muss. Hervorheben will ich daher hier nur daraus die zum Schluss aufgestellte Theorie der Weingährung und eine practische Vorschrift für die Milchsäure-Gährung. Die *Weingährung* definirt Harz nach dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft in folgender Weise:

Sie ist ein durch die Assimilationsthätigkeit der Hefe bedingter physicalisch-chemischer Vorgang, bei dem die Hefezellmembran den in wässeriger Lösung befindlichen Zucker assimilirt; während nun

die in jeder Hefezelle entstehenden und heranwachsenden Tochterzellen die Grösse ihrer Mutterzelle erreichen, zerfällt die Membran der letzteren in von aussen nach innen fortschreitender (sogen. rückschreitender) Metamorphose in Folge ihrer fortgesetzten Assimilationsthätigkeit in Alkohol, Bernsteinsäure und in die übrigen Producte der geistigen Gährung.

Milchsäure-Gährung. Auf Grund seiner Studien über diesen Process hat er folgende Mischung zur Vollziehung desselben vorzugsweise geeignet befunden:

3 Theile Milchzucker
36 „ Gemeines Wasser
$^1/_2$—$^3/_4$ „ Kleberreiches Mehl
1 bis 2 Esslöffel voll Bierhefe
6 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron.

Gemeines Wasser eignet sich besser, wie destillirtes. Anstatt der 6 Theile des einfach-kohlensauren Natrons kann man auch 3 Theile Natronbicarbonat anwenden.

Die genannten Substanzen werden möglichst genau vermischt und in bekannter Weise bei +18 bis 24° gähren gelassen. Will man die Gährung fortsetzen, so fügt man allemal dann, wenn die Masse keine Kohlensäure mehr entwickelt, Traubenzucker oder Rohrzucker zu und sättigt öfter die sich weiter erzeugende Milchsäure mit kohlensaurem Natron, was sich für diese Gährung besser, wie die bisher angewandte Kreide eignet.

Schliesslich hat man milchsaures Natron etc. in der Flüssigkeit. Man kocht sie wie sonst auf, filtrirt und dann kann man durch doppelte Zersetzung andere milchsaure Salze damit darstellen, wie z. B.

Ferrum lacticum, indem man sie für allemal 1 Theil zur Absättigung angewandtes einfach-kohlensaures Natron mit 1 und für 1 Theil dazu verwandtes Natronbicarbonat mit 1,6 Theilen schwefelsauren Eisenoxydul versetzt. Man kann aber auch eben so, wie bei anderen Mischungen bekannt, anstatt der Absättigung mit kohlensaurem Natron metallisches Eisen in die Mischung einlegen, so wie auch kohlensaures Zinkoxyd wenn man milchsaures Zinkoxyd bereiten will etc.

1. *Aethyl-Alkohol* = $C^4H^{12}O^2$. Wie schon S. 334 dieses Ber. theoretisch vorgelegt worden, hat Saytzeff den Aethyl-Alkohol künstlich aus Essigsäure regenerirt. Zunächst erzeugt sich nach dem Verfahren desselben durch nascirenden Wasserstoff der Essigsäure-Aldehyd, daraus weiter der Aethyl-Alkohol und aus diesem endlich essigsaures Aethyloxyd, welches dann leicht mit Kalilauge in essigsaures Kali und reinen Aethyl-Alkohol zu verwandeln ist. Eine practische Bereitung dieses Alkohols kann aber wohl nicht darauf gegründet werden.

Entfuselung des Aethyl-Alkohols ohne eine Verdünnung desselben zu erfordern. Hierzu hat es Arnoldi (Pharm. Zeitschrift für Russland X, 401) practisch befunden, wenn man 3 Wedro

(1 = 12,29 Liter) eines z. B. 85procentigen Weingeistes mit 12 Unzen einer Kalilauge von 1,33 specif. Gewicht vermischt, destillirt, nun mit 3 Pfund gut ausgeglühter, grob zerstossener und durch Absieben von Staub befreiter Holzkohlen hineinschüttet, damit einige Tage lang maceriren lässt, dann davon wieder abfiltrirt und rectificirt. Man erhält dabei etwa die Hälfte des angewandten Alkohols wieder, aber nun von 90 bis 91 Procent und ohne Fusel. Bei dem Filtriren soll man die Kohlen nicht mit auf das Filtrum bringen, sondern, wenn sie sich von mehreren Operationen angesammelt haben, nach einem Zusatz von Wasser den Gehalt an Weingeist davon abdestilliren, der dann ebenfalls rein, aber nicht so stark ausfällt, und werden die dabei rückständigen Kohlen getrocknet und in einem Cylinder von Eisenblech gehörig ausgeglüht, so erhält man etwa die Hälfte davon zu einer neuen Reinigung anwendbar wieder.

Den Bestandtheilen, welche Krämer & Pinner (Jahresber. für 1869 S. 349 und für 1870 S. 402) in dem sogenannten *Vorlauf* der Spiritusfabrikation aus Rüben-Melasse hat Kekulé (Berichte der deutsch. chem. Ges. zu Berlin IV, 718) noch zwei neue Körper, den *Metaldehyd* und *Paraldehyd* hinzugefügt, zugleich mit Erörterungen über die Entstehung derselben und einiger der von Krämer und Pinner aufgestellten Bestandtheile des Vorlaufs.

Der Metaldehyd ist übrigens schon 1866 von Weinzierl bemerkt worden, indem derselbe den Vorlauf fractionirend destillirte, wobei er zunächst viel Aldehyd bekam, und darauf von +50 bis 70° ein Destillat, welches bei – 8° weisse Krystallnadeln absetzte, die er Kekulé mittheilte, welcher sie nun bald sicherer als den Metaldehyd erkannte.

Aus einer anderen von +40 bis 60° gewonnenen und von Weinzierl mitgetheilt erhaltenen Fraction vermochte Kekulé eine ansehnliche Menge von *Paraldehyd* zu isoliren.

Was nun die Bildung dieser beiden Modificationen des Essigsäure-Aldehyds anbetrifft, so ist Kekulé der Ansicht, dass der Vorlauf anfangs nur diesen Essigsäure-Aldehyd und daneben einen fermentartig wirkenden Körper enthalten habe, welcher letztere bei den von Weinzierl ausgeführten Rectificationen unter starker Abkühlung des Destillats die Bildung des krystallisirbaren Metaldehyds hervorbrachte, und dass dann der fermentartig wirkende Körper in den Producten bei längerer Aufbewahrung durch Verflüchtigung oder Zersetzung verschwinde, in Folge dessen dann der Essigsäure-Aldehyd allmälig in Paraldehyd übergehe.

Der fermentartig wirkende Körper war nicht zu ermitteln, aber Kekulé vermuthet, dass er wohl irgend ein Oxyd des Stickstoffs betreffen könne, indem ja selbst Spuren von $\text{N}O^5$ oder $\text{N}O^4$ oder $\text{N}O^3$ den Essigsäure-Aldehyd zu modificiren vermöchten.

Der Körper, welchen Krämer & Pinner für *Acetal* erklärt haben, scheint Kekulé nur der von ihm beobachtete Paraldehyd zu seyn, indem es sonst unerklärlich erscheinen würde, wie der

sonst erst über +100° siedende Acetal in den viel niedriger siedenden Vorlauf gelangen sollte, wiewohl man annehmen könne, dass er sich aus dem Essigsäure-Aldehyd mit dem Alkohol in dem Vorlauf erst nachträglich erzeuge.

Während Krämer & Pinner annehmen, dass sich der Essigsäure-Aldehyd auf dem Kohlenfiltrum aus Alkohol durch Oxydation erzeuge, glaubt Kekulé ihn vielmehr als ein schon bei der Gährung auftretendes Oxydations-Product des Alkohols durch Salpetersäure betrachten zu sollen, indem die der Gährung unterworfenen Flüssigkeiten salpetersaure Salze enthielten, welche die sogenannte salpetrige Gährung mit Entwickelung von braunen Dämpfen begründeten, die offenbar von einer Reduction der Salpetersäure herrührten, deren abgetretener Sauerstoff wohl Alkohol zu Aldehyd oxydiren könne. Allerdings suchen die Spiritusfabrikanten die sogenannte salpetrige Gährung möglichst zu vermeiden, was ihnen jedoch wohl niemals völlig glücken dürfte.

Alkohol absolutus. Für die im Jahresberichte für 1866 S. 322 mitgetheilten Versuche hatte Mendelejeff den Weingeist auf die Weise entwässert, dass er ihn zunächst durch Destillation auf ein spec. Gewicht von 0,792 bei +20° brachte und dann in einem verschlossenen Gefässe so grosse Stücke von gutem gebrannten Kalk hineinstellte, dass sie aus dem Alkohol bestimmmt hervorstanden. Nach 2 Tagen sollte dann alles Wasser daraus von den Kalkstücken eingesogen seyn. Er hatte ferner hinzugefügt, dass man den Alkohol mit den Kalkstücken nothwendig erst 1/2 Stunde lang auf +50 bis 60° erwärmen müsse, wenn man ihn schon nach 2 bis 3 Stunden abdestilliren wolle. Die letztere Angabe hat Erlenmeyer (Annal. der Chem. u. Pharm. CLX, 249) nun in so weit richtig befunden, dass dann nur die mittleren Portionen von dem übergehenden Weingeist wasserfrei sind, wogegen derselbe gefunden hat, dass man den ganzen Weingeist wasserfrei abdestillirt erhalten kann, wenn man ihn mit den Kalkstücken in einem Kolben mittelst eines Rückflusskühlers 1/2 bis 1 Stunde lang bis zum Sieden erhitzt, den Kühler nun umkehrt und den Alkohol abdestillirt. (Die Entwässerung mit Kalk ist aber nicht mehr neu, sondern schon im Jahresberichte für 1851 S. 129 und für 1852 S. 143 empfohlen worden).

Aether sulphuricus. Den Prüfungen des *Aethers* auf Weingeist fügt Hager (Pharm. Centralhalle XII, 267) noch eine neue hinzu, welche darin besteht, dass man den Aether eine Zeitlang mit Wasser schüttelt, den Aether nach seiner Absonderung in der Ruhe abnimmt, das Wasser durch gelindes Erwärmen vom eingesogenen Aether befreit, bis es nicht mehr danach riecht, und dann den darin zurückgebliebenen Alkohol nach der von Lieben angegebenen Methode (Jahresb. für 1870 S. 401) durch Erzeugung von Jodoform aufsucht und feststellt.

Aether aceticus. Zur Prüfung des *Essigäthers* auf Weingeist wird im „Journ. de Pharm. d'Anvers XXVII, 122“ ganz einfach

ein Schütteln desselben mit Glycerin zu gleichen Volumen empfohlen, und zwar in einer graduirten Röhre, indem das letztere nur den Alkohol aus dem Aether aufnimmt, dadurch sein Volum entsprechend vermehrt, das des Aethers aber um gleich viel vermindert, so dass die Grade, um welche sich das Glycerin vermehrt, die Menge des Weingeists ausweisen.

Spiritus nitrico-aethereus. Die im Jahresberichte für 1867 S. 325 nach Redwood mitgetheilte Bereitungsweise dieses Präparats ist von der „British Pharmacopoeia von 1867" mit Bestimmungen sanctionirt worden, welche Tanner (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 463) bei einer sorgfältigen Darstellung nicht sämmtlich richtig findet. Die angenommene Vorschrift verlangt, dass man 1 Pint (20 Unzen) eines 84procentigen Alkohols mit 2 Unzen Schwefelsäure von 1,843 spec. Gewicht vermischen, dann 2½ Unze einer Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht zufügen, mit dieser Mischung 2 Unzen eines feinen Kupferdrahts von No. 25 in einer Retorte übergiessen und, mit einer guten Kühlgeräthschaft versehen, in der Art destilliren soll, dass die Temperatur allmälig von +76°,5 bis schliesslich auf +82°,22, aber niemals darüber hinaus gesteigert wird, und bis das Destillat 12 Unzen beträgt. Darauf soll man dem erkalteten Rückstande noch ½ Unze Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht zufügen und damit die Destillation wiederum bei denselben Temperaturen fortsetzen, bis das gesammte Destillat 15 Unzen beträgt, um diese dann mit 2 Pints oder so viel von einem 84procentigen Alkohol zu verdünnen, dass das Product 0,845 spec. Gewicht hat und 10 Procent salpetrigsaures Aethyloxyd enthält, welcher Gehalt sich herausstellt, wenn das Präparat, mit seiner doppelten Volummenge einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium geschüttelt, 2 Volumprocente salpetrigsaures Aethyloxyd abscheidet (es enthält wie gesagt davon 10 Procent, wovon aber 8 in der Alkoholflüssigkeit aufgelöst bleiben).

Tanner fand nun, dass man bei der ersten Destillation bis zu +82°22 niemals mehr als 11 Unzen abdestillirt erzielen könne, jedoch leicht noch 4 Unzen abzuziehen im Stande sey, wenn man die Temperatur auf +93°,33 erhöhe, dass aber dieses Nachdestillat fast reiner Alkohol ist.

Jene zuerst erhaltenen 11 Unzen scheiden mit der doppelten Volummenge einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium 42 Volumprocente salpetrigsaures Aethyloxyd ab, enthielten somit 50 Proc. von diesem Aether und gaben daher mit 44 Unzen eines 84procentigen Alkohols 55 Unzen des fertigen Präparats von gesetzlicher Beschaffenheit, d. h. von 0,846 specif. Gewicht und 10 Procent Aethergehalt.

Er hat ferner gefunden, dass die Aetherbildung in der Mischung schon bei +71° beginnt und bis +79°,44 fortschreitet. Bis zu dieser Temperatur waren erst 8 Unzen abdestillirt, das Sieden der Mischung hörte auf und ohne die Temperatur von +82°,22 zu überschreiten ging nichts mehr von derselben über. Wurde

noch die von der Pharmacopoe geforderte 1/2 Unze Salpetersäure zugefügt, so wurden bis zu 82°,22 noch 3 Unzen überdestillirt erhalten, welche mit den 8 Unzen zusammengelegt 11 Unzen bilden. Durch Erhöhung der Temperatur bis zu +93°,33 konnten noch 41/2 Unzen eines nur noch schwach nach dem salpetrigsauren Aethyloxyd riechenden Alkohols von 0,867 spec. Gewicht, und dann bis über +100° nochmals 2 Unzen eines sehr schwachen Alkohols von 0,897 spec. Gewicht abdestillirt werden.

Hieraus folgert Tanner, dass die Vorschrift zu der Mischung für die erste Destillation mehr Alkohol fordert, als sich mit der Salpetersäure verwandeln kann oder, was eben so viel sagen will, zu wenig Salpetersäure verlangt, und hält er es daher für zweckmässig, den Zusatz von Salpetersäure zu vergrössern, um bei einerlei Operation mehr salpetrigsaures Aethyloxyd zu erzeugen, die grössere Menge dann aber mit der Chlorcalciumlösung quantitativ zu bestimmen, um danach die Verdünnung des Destillats mit Alkohol bis zu 10 Procent Aether zu reguliren.

Dieses Verfahren zur Erziehung des salpetrigsauren Aethyloxyds für dieses Präparat und dessen procentische Feststellung in demselben erscheint allerdings eben so practisch wie empfehlenswerth, aber darum ist die blosse Mischung des Aethers mit Alkohol noch als kein Spiritus nitrico-aethereus nach der ursprünglichen und sonst allgemein festgehaltenen Bedeutung anzusehen, indem, wie ich schon in dem citirten Jahresberichte bemerkte, dazu auch noch ein nicht unerheblicher Gehalt an Essigäther etc. gehört. Erst wenn man diese übrigen Bestandtheile für sich darstellen und entsprechend zusetzen wollte, könnte das Product von uns anerkannt werden und dann eine wichtige Verbesserung involviren.

In Betreff der bekannten Veränderlichkeit dieses Präparats hat Tanner die Bemerkung gemacht, dass sie in der Zersetzung des Aethers begründet liegt (was wir schon lange wissen), und dass sie um so rascher eintritt, je grösser der Gehalt an Aether darin, in Folge dessen er es zweckmässiger findet, wenn man den Gehalt von 10 auf 5 Proc. herabsetzen wolle.

Endlich so ist er der Ansicht, dass es Körper geben dürfte, welche, wenn man sie hineinbringe, die Zersetzung verhindern könnten, aber er vermag noch keinen solchen Körper nachzuweisen. Inzwischen wissen wir schon lange, dass wir gar nichts Fremdes in das Präparat hineinbringen dürfen, dass anderseits aber alle Säureäther sich überhaupt nur bei Gegenwart von Wasser, in einzelnen Fällen wie hier auch von Sauerstoff, verändern können, und dass folglich das einzige wohl erlaubte Präservativmittel nur darin besteht, dass man alles Wasser daraus wegnimmt und dann in ganz angefüllten, luftdicht schliessenden Gläsern an kühlen und wo möglich dunklen Orten aufbewahrt.

Chloridum aethylicum. Bekanntlich wird seit den Untersuchungen von Laurent, Regnault und Anderen (Jahresber. für

1851 S. 134 und für 1852 S. 164) allgemein angenommen, dass das Aethylchlorür mit Chlor eine Reihe von Körpern hervorbringt, welche mit dem Kohlensuperchlorür endigen und wovon jeder derselben vom Aethylchlorür ausgehend durch 2Gl in der Weise entsteht, dass 1Gl mit 1H als Salzsäure aus- und dafür 1Gl eintritt, wie folgende Uebersicht klar legt:

	Empirisch.	Rationell.	Siedepunkte.	
1)	$C^4H^{10}Gl$	$C^4H^{10}+Gl$	+12°	
2)	$C^4H^8Gl^2$	$C^4H^6Gl+HGl$	+64°	+84°
3)	$C^4H^6Gl^3$	C^4H^6+3Gl	+75°	+115°
4)	$C^4H^4Gl^4$	$C^4H^4Gl+3Gl$	+102°	+135°
5)	$C^4H^2Gl^5$	$C^4H^2Gl^2+3Gl$	+146°	+153°
6)	C^4Gl^6	C^4Gl^6		

von welchen Producten das zweite = $C^4H^8Gl^2$ das kürzlich (Jahresb. für 1870 S. 406 unter dem Namen *Chloräthylidenum* officinell gewordene Anästheticum betrifft und das fünfte als der schon lange (Jahresb. für 1864 S. 164) gebräuchliche *Aether anaestheticus* angesehen wird.

Es ist ferner bekannt, dass sich das Aethylen (ölbildendes Gas) = C^4H^8 geradezu mit 2Gl vereinigt zu einem Product = $C^4H^8Gl^2$, was als *Liquor hollandicus* officinell ist (Jahresber. für 1851 S. 133) und welches durch weiteres Chlor in völlig gleicher Weise, wie das $C^4H^8Gl^2$ vom Aethylchlorür, der Reihe nach bis zum Kohlensuperchlorür in gleich zusammengesetzte Producte verwandelt werden kann, dass aber die so aus Aetherchlorür und Aethylen hervorgehenden beiden Reihen von Körpern nicht, wie man anfangs glaubte, identisch, sondern durch ihre ursprünglich ungleiche Entstehung, durch ihr ungleiches specif. Gewicht, durch ihren ungleichen Siedepunkt (weshalb ich in der obigen Uebersicht die Siedepunkte der Producte vom Aethylen hinter den Strich neben die der Producte vom Aethylchlorür gesetzt habe) etc. wesentlich von einander abweichen, in Folge dessen Kolbe zur Erklärung annahm, dass in den beiden correspondirenden Gliedern = $C^4H^8Gl^2$ nicht mehr weder Aethyl noch Aethylen vorhanden, sondern dafür ein neues Radical = C^4H^6 erzeugt worden wäre, welches in beiden Körpern isomerisch verschieden sey und welches er daher für das Product von Aethylchlorür *Vinyl* und für das vom Aethylen *Acetyl* nannte, und worin dann bei den folgenden Gliedern Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt werde, ohne den isomerischen Character derselben zu verändern. Die zahlreichen Namen für die Glieder beider Reihen sind in den citirten Jahresberichten vollständig vorgelegt worden. Uebrigens hat die sogenannte moderne Chemie über die Verschiedenheit der correspondirenden Glieder in beiden Reihen auch noch andere Erklärungen aufgestellt, aber für den Zweck, zu welchem ich hier die vorstehenden Verhältnisse kurz in Erinnerung gebracht habe, erscheint eine Erörterung derselben nicht erforderlich.

Geuther (Zeitschrift für Chemie N. F. VII, 147) hat nämlich bei wiederholten Darstellungen grösserer Mengen von dem Bichlor-

vinylchlorid (Aether anästheticus) aus Aethylchlorür durch Chlor die natürlich auch für die Pharmacie wichtige Entdeckung gemacht, dass bei der Behandlung wohl der Vinylchlorür-Chlorwasserstoff = $C^4H^6Cl + HCl$ und darauf das Vinylchlorid = $C^4H^6 + 3Cl$ von der Beschaffenheit erzeugt werden, welche bisher davon bekannt ist, dass aber von da an weder das Monochlorvinylchlorid = $C^4H^4Cl + 3Cl$ mit +102° Siedepunkt noch darauf das Bichlorvinylchlorid = $C^4H^2Cl^2 + 3Cl$ mit +146° Siedepunkt gebildet wird, sondern dass dafür die beiden correspondirenden Glieder, das Bichloracetylchorid = $C^4H^4Cl + 3Cl$ mit +135° Siedepunkt und darauf das Bichloracetylchlorid = $C^4H^2Cl^2 + 3Cl$ mit +153° Siedepunkt, erzeugt werden. Diese Entdeckung hat Geuther dann, um sie sicher ausser Zweifel zu setzen, noch ausführlicher von Dr. Stapff verfolgen lassen und zwar mit demselben Resultat, mochte derselbe das Aethylchlorür von vorn herein oder vorher den isolirt dargestellten Vinylchlorür-Chlorwasserstoff = $C^4H^6Cl + HCl$ oder das rein bereitete Vinylchlorid = $C^4H^6 + 3Cl$ mit Chlor behandeln, mochte die Behandlung im Schatten oder im Sonnenlichte geschehen, immer wurden nur die beiden Acetylverbindungen von +135° und +153° Siedepunkt erhalten, und beim Operiren im Sonnenlichte fand nur darin ein Unterschied statt, dass, wenn man direct vom Aethylchlorür ausging, von den ersten Producten: Vinylchlorür-Chlorwasserstoff und Vinylchlorid viel weniger erhalten wurde, dass also von diesen Körpern viel mehr in die folgenden Acetylverbindungen überspringt. Aus diesen Erfahrungen würde also folgen:

1) dass das *Vinyl* von da an, wo es Wasserstoff gegen Chlor auszuwechseln anfängt, den Character von *Acetyl* annimmt;

2) dass bis jetzt weder ein Mono- noch Bichlorvinylchlorid dargestellt worden ist und dass, wenn beide, wie wohl möglich, überhaupt existiren, erst noch die Mittel und Wege aufgesucht werden müssten, durch und auf welchen dieselben erzeugt werden können;

3) dass das jüngst officinell gewordene *Chloräthyliden* wirklich der Vinylchlorür-Chlorwasserstoff ist, wie es bisher dargestellt und characterisirt wurde, und

4) dass der *Aether anaestheticus* im Wesentlichen kein Bichlorvinylchlorid, sondern das *Bichloracetylchlorid* betreffe. Es war ja auch der Siedepunkt des letzteren = 1,663 von dem des ersteren = 1,604 bloss um 0,059 grösser gefunden worden, so dass nur der Siedepunkt +146° für das erstere und +153° für das letztere eine erheblichere und daher jetzt nicht sicher erklärbare Differenz darbot.

Uebrigens haben Stapff & Matthey in den ersten Producten der Einwirkung des Chlors auf Aethylchlorür auch eine kleine Menge von dem dem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff entsprechenden Acetylchlorür-Chlorwasserstoff gefunden, der aber dann noch keine Ueberführung des Vinyls in Acetyl vorauszusetzen braucht, und nimmt Geuther daher auch an, dass er sich direct aus etwas

Alkohol $C^4H^{12}O^2$ durch 2Gl unter Ausscheidung von 2HO erzeugt haben werde, welcher dem Aethylchlorür noch beigemischt gewesen sey, woraus wiederum die Nothwendigkeit folgt, dass wir das Aethylchlorür, wenn daraus ein *reines Chloräthyliden* für den Arzneigebrauch resultiren soll, vor der Behandlung mit Chlor erst völlig von Alkohol befreien müssen, was durch genügendes Waschen mit Wasser leichter geschieht, als die nachherige Entfernung durch fractionirte Rectificationen.

Diese Nachweisungen würden nun auch das Räthselhafte erklären, dass Krämer (Jahresb. für 1870 S. 412—414) unter den bei der Bereitung des Chlorals weggehenden und in einer Vorlage condensirten Nebenproducten ausser Aethylchlorür- und Vinylchlorür-Chlorwasserstoff (Chloräthyliden) auch Acetylchlorür-Chlorwasserstoff und Acetylchlorid auffinden konnte.

Was inzwischen das Auftreten von Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Aethylenchlorid) unter den Producten der Einwirkung des Chlors auf Aethylchlorür anbetrifft, so erscheint es durch Angaben von Staedel (Zeitschrift für Chemie N. F. VII, 197) völlig wieder in Frage gestellt. Derselbe hat nämlich schon vor einigen Jahren eine Arbeit über die Producte der Einwirkung des Chlors auf Aethylchlorür im grösseren Maassstabe ausgeführt und die dabei erhaltenen Resultate in seiner Habilitationsschrift in Tübingen 1869 niedergelegt. Da er damals gerade einen Hauptwerth auf die Erkennung von Aethylenchlorid unter den Producten gelegt, dasselbe aber bei sehr zahlreichen fractionirten Rectificationen aus den Chlorirungsproducten zu isoliren nicht vermocht hatte, so erschien es ihm in Folge der citirten Angaben von Geuther & Krämer dennoch vielleicht möglich, das Aethylenchlorid damals übersehen zu haben, so dass er nun die früher erhaltenen Chlorverbindungen wieder in ein chemisches Verhör zog, ohne jedoch durch zahlreiche fractionirte Destillationen im Stande zu seyn, auch nur eine Spur von Aethylenchlorid daraus zu isoliren. Indem er daher die Erzeugung von Aethylenchlorid aus Aethylchlorür durch Chlor völlig in Abrede stellen zu müssen glaubt, folgert er gleich wie Geuther, dass das Aethylenchlorid, wenn es einmal unter den Producten aufgefunden würde, dann jedenfalls seinen Ursprung aus dem dem Aethylchlorür beigemengt gebliebenen Alkohol nehme, wobei es ihm nur unverständlich bleibt, dass er damals auf die Reinigung des Aethylchlorürs von Alkohol nicht mehr Sorgfalt verwandt habe, wie früher Regnault.

Zufolge seiner früheren Resultate stellt Staedel ferner den Siedepunkt des Vinylchlorür-Chlorwassersoffs (Chloräthylidens) noch fraglich. Er selbst hatte ihn früher bei +62° gefunden, während Regnault ihn = +64°, Beilstein = 60°, Liebreich zwischen +60 bis 62°, Hager zwischen +58 und 59°, Krämer und Schering = +60° (Jahresber. für 1870 S. 409—410) und Geuther (in der vorhin referirten Abhandlung) zwischen +57 und 59° erkannt haben. Regnault's Bestimmung erklärt Staedel jedenfalls zu hoch, ob er aber etwas über oder unter +60°

liegt, darüber können seiner Ansicht nach nur neue sichere Bestimmungen bei grösseren Mengen entscheiden.

Bromalum = $C^4H^2Br^3O^2$. Ueber das *Bromal* in Betreff seiner Bereitung, Eigenschaften, und Verwandlung in Bromalhydrat, so wie über die bei der Erzeugung des Bromals auftretenden Nebenproducte sind von Schäffer (Berichte der deutsch. chem Ges. zu Berlin IV, 366) in der Fabrik von Schering verschiedene Erfahrungen gemacht und mitgetheilt worden, die sich an die Referate der Jahresberichte für 1869 S. 367 und für 1870 S. 412 anschliessen.

Die Wirkung des Broms auf den Weingeist ist so heftig, dass man dasselbe gasförmig in immer relativ kleiner Menge dem Weingeist zuführen muss, um die Bildung bromirter Bromäthyle zu vermeiden.

Wird dann das Endproduct der Reaction fractionirend aus einem Wasserbade und nachher Sandbade rectificirt, so gehen davon zuerst *Aethylbromür*, *Bromwasserstoff*, etwas *Essigäther* und unverwandtes *Brom* über; darauf folgt von +100° bis 130° im Wesentlichen wässrige *Bromwasserstoffsäure*, dann von +165 bis +180° *Bromal* und eine ölige in Wasser unlösliche *Flüssigkeit* und schliesslich über +180° in geringer Menge ein theilweise sich zersetzendes Liquidum.

Aus der zwischen +165 und 180° übergegangenen Fraction wird das Bromal in Wasser aufgelöst und dadurch zugleich in Bromalhydrat verwandelt, was man dann nach dem Entfernen des ungelösten öligen Products durch Verdunsten auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren rein darstellt. Da bereits Löwig sowohl das Bromal als auch das Bromalhydrat sehr gut characterisirt hat, so führt er davon nur Folgendes an:

Das reine *Bromal* siedet ohne Zersetzung zwischen +172 und +173° und erstarrt noch nicht bei —20°. Schüttelt man das Bromal mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, so geht es damit (analog wie alle Aldehyde) eine Verbindung ein, die sich in kleinen Krystallen ausscheidet, welche durch Umkrystallisiren mit Wasser leicht rein erhalten wird und dann kleine, durchsichtige farblose Blättchen bilden. Wird ferner das Bromal mit absolutem Alkohol vermischt, so erzeugt sich das

Bromalum alcoholatum = $C^4H^2Br^3O^2 + C^4H^{12}O^2$ unter starkem Erwärmen. Dieses *Bromalalkoholat* krystallisirt in dicken Nadeln, schmilzt bei +44°, riecht scharf, stechend und reizt heftig die Schleimhäute, löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber schwer in Wasser, und zerfällt beim Erhitzen bis zum Destilliren in Bromal und Alkohol. — Das

Bromalum hydratum schmilzt bei +53°,5 (also nicht durch die Wärme der Hand, wie Löwig angibt) und zerfällt in höherer Temperatur in Bromal und Wasser, daher geht davon bei +100° bis 110° fast nur Wasser über, worauf der Siedepunkt rasch steigt, bis reines Bromal folgt.

Was dann die *Nebenproducte* anbetrifft, so ist der ölige in Wasser unlösliche Körper in der zwischen +165° und 180° übergehenden Fraction

a) *Bromoform* = $C^2H^2Br^3$, welches noch etwas schwer daraus mit Wasser ausziehbares Bromal und

b) *Kohlentetrabromid* = CBr^4 aufgelöst enthält, welches aus dem Rückstande in Krystallen anschiesst, wenn man das Bromoform durch wiederholtes Waschen mit Wasser völlig von Bromal befreit und dann rectificirt. In grösserer Menge findet sich dieses Kohlentetrabromid in dem Destillations-Rückstande von dem Bromirungsproduct, nachdem davon bis zu +180° das Gemisch von Bromal und Bromoform abdestillirt worden ist. Es bleibt ölig, aber dann bald krystallinisch erstarrend zurück, wenn man den Rückstand mit Wasser ausschüttelt; dieses Wasser enthält dann die schon lange bekannte

Bibromessigsäure = $C^4H^2Br^2O^3 + HO$ aufgelöst. Schäffer hat diese 3 Nebenproducte sicher nachgewiesen und auch weiter studirt, als sie bisher bekannt waren. Als nicht officinell muss ich hier darauf hinweisen.

Chloralum. In einem Zusatz von Jod hat Springmühl (Polyt. Centralblatt für 1870 S. 1584) ein anscheinend sehr practisches Mittel gefunden, um die Erzeugung von *Chloral* aus Alkohol durch Chlor sehr gut zu beschleunigen, und welches hierbei in analoger Weise mitwirken soll, wie beim Chloriren aromatischer Verbindungen. Eine speciellere Erklärung darüber ist jedoch nicht hinzugefügt worden.

Springmühl löst allemal 1 Theil Jod in 500 Theilen absoluten Alkohols auf und leitet in die Lösung auf bekannte Weise anfangs unter Abkühlung und später unter angemessener Erhitzung völlig entwässertes Chlorgas. Die durch das Jod entstandene braune Färbung verschwand dabei sehr rasch, und nachdem das Chlorgas aus 2 Kolben gleichzeitig 12 Stunden lang ohne Unterbrechung in 250 Grammen des jodhaltigen Alkohols bis auf den Boden der Retorte, worin sich derselbe für diese Behandlung befand, eingeführt worden war, ging das Chlorgas unabsorbirt und ohne weitere Erzeugung von Salzsäure durch, so dass dieser Process nun schon als vollendet angesehen werden konnte. Das dann gebildete Product wurde noch warm mit Aetzkalk entsäuert, filtrirt und destillirt: bei +75° ging erzeugtes Aethyljodür über, und darauf bei +110 bis 115° das Chloral, welches zur Entwässerung mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, nochmals destillirt und nach *vollständiger Abkühlung zur Krystallisation sublimirt* wurde. Der hier cursiv gesetzte Satz ist nach dem, was wir über ein solches Product aus den Mittheilungen im vorigen Jahresberichte wissen, nicht klar, aber ohne eine speciellere Abfassung oder ohne eigne Nachprüfung nicht sicher zu enträthseln, zumal Springmühl nun das Product „Chloralhydrat“ nennt und davon auch noch angibt, dass

es völlig rein gewesen sey, und dass er aus 100 Gewichtstheilen Alkohol davon 90 bis 96 Theile erhalten habe.

Die von Martius & Mendelssohn-Bartholdy (Jahresb. für 1870 S. 434) begonnenen Versuche, das Chloral mit anderen Complexen, als mit Wasser und Aethyl-Alkohol, zu verbinden, sind von Jacobsen (Annal. der Chem. und Pharmac. CLVII, 244) fortgesetzt worden, und hat derselbe gefunden, dass es, wie schon obige Chemiker nachwiesen, mit den gewöhnlichen Alkoholen und mit Säureamiden interessante Verbindungen eingehen kann, aber nicht mit den Alkoholen der sogenannten aromatischen Reihe. Da die erzielten Verbindungen noch nicht officinell sind, so will ich sie hier nur kurz vorführen:

Chloral-Methylalkoholat = $C^4H^2Cl^3O^2 + C^2H^8O^2$ erzeugt sich, wenn man reines Chloral und Methylalkohol zu gleichen Atomen zusammenbringt, welche dann zu einer krystallischen und etwas hygroscopischen Masse erstarren, die nach wiederholten Pressen zwischen Löschpapier nahe über +50° schmilzt und bei +106° siedet.

Chloral-Amylalkoholat = $C^4H^2Cl^3O^2 + C^{10}H^{24}O^2$ entsteht unter gleichen Umständen aus gleichen Atomen Chloral und Amyl-Alkohol. Es krystallisirt in ausgezeichnet schönen und langen Nadeln, ist fast unlöslich in Wasser aber leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei etwa +56° und destillirt zwischen +145 und 147°. Es wird beim Erhitzen mit Wasser nicht zersetzt, sondern sinkt geschmolzen in dem Wasser unter.

Chloral-Cetylalkoholat = $C^4H^2Cl^3O^2 + C^{32}H^{68}O^2$ wird unter ähnlichen Umständen aus Chloral und Cetyl-Alkohol erhalten, und krystallisirt zu warzigen Gruppen von mikroscopischen Nadeln, wenn man 1 Atom Cetyl-Alkohol in der Wärme in etwas mehr als 1 Atom Chloral auflöst und die Lösung langsam erkalten lässt.

Alle Alkoholate werden durch concentrirte Schwefelsäure in der Art zersetzt, dass sich das Chloral abscheidet und eine Aetherschwefelsäure gebildet wird.

Chloral-Essigsäureamid = $C^4H^2Cl^4O^2 + C^4H^6O^2 + NH^2$ bildet sich unter starker Selbsterhitzung, wenn man gleiche Atome Chloral und Essigsäureamid zusammenbringt, zu einer farblosen Flüssigkeit, die dann beim Erkalten zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrt. In Wasser ist sie so schwerlöslich, dass man Ueberschüsse von Chloral oder von dem Amid leicht daraus wegwaschen kann. Dagegen löst sie leicht in Alkohol und in heissem Wasser, aber nicht in Aether. Sie schmilzt bei +158° zersetzt sich darauf in Chloral und Essigsäureamid, wovon das erstere anfangs und darauf das letztere überdestillirt.

Chloral-Benzoesäureamid = $C^4H^2Cl^3O^2 + C^{14}H^{10}O^2 + NH^2$ erzeugt sich leicht, wenn man 1 Atom Benzoesäureamid unter gelindem Erwärmen in 1 Atom Chloral auflöst und erkalten lässt, wobei die Verbindung zu einer Krystallmasse erstarrt. Aus einer Lösung in Alkohol krystallisirt sie in schönen rhombischen Tafeln. Sie wird von kalten Wasser kaum und auch von heissem Wasser

nur schwer aufgelöst. Sie schmilzt bei +146° und zerfällt dann in Chloral und Benzoesäureamid.

Chloral-Harnstoff = $(C^4H^2Cl^3O^2)+C^2H^8N^2O^2$ bildet sich, wenn man eine fast gesättigte Lösung von Harnstoff mit Chloral versetzt und scheidet sich in Gestalt einer zusammenhängenden krystallinischen Masse ab, welche durch Pressen und Umkrystallisiren kleine Krystallschuppen liefert. Aus einer verdünnten Lösung des Harnstoffs setzt sich nach dem Vermischen mit Chloral die Verbindung erst während einiger Tage langsam, aber dann in grossen wohl ausgebildeten harten Krystallen ab. Von kaltem Wasser und Alkohol wird sie schwer, aber in der Wärme leicht aufgelöst. Sie schmilzt bei +140° und wird dann zersetzt in abdestillirendes Chloral und zurückbleibende Cyanursäure. Wird die Lösung in Wasser auf +140° erhitzt, so erzeugt sich aus ihr Chloroform und ameisensaures Ammoniak.

Eine Verbindung = $(C^4H^2Cl^3O^2)^2+C^2H^8N^2O^2$ wird in perlmutterglänzenden Schuppen zuerst abgeschieden erhalten, wenn man eine höchst concentrirte Lösung des Harnstoffs mit Chloral versetzt. Diese Verbindung erzeugt sich auch, wenn man trocknen Harnstoff mit Chloral auf +100° erhitzt. Sie löst sich kaum etwas in kaltem und auch nur schwer in heissem Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt erst bei +190° und wird dann wie die vorhergehende Verbindung zersetzt.

Alle diese Amidverbindungen werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen, aber durch Alkalien in der Wärme sehr leicht und zu den Producten, welche ihre Verbindungsglieder auch für sich dadurch erfahren würden, also zu Chloroform, Ameisensäure und der Säure des Amids zersetzt.

Chloralum hydratum. Den Schmelzpunkt des reinen und völlig trocknen *Chloralhydrats* hat Jacobsen (Annal. der Chem. und Pharmacie CLVII, 243) zwischen +50 und 51°, und den Siedepunkt desselben bei +99° gefunden. Der erstere stimmt also nahe mit dem von Flückiger und der letztere nahe mit dem von Personne überein (Jahresb.-für 1870 S. 424).

Die von Hager (Jahresb. für 1870 S. 427) zur Auffindung von Alkohol im Chloralhydrat eigentlich erst entscheidend befundene Prüfung durch Erzeugung von Jodoform nach Lieben ist von Van Ankum (Berigten van de Nederlandsche Maatchappij ter bevordering der Pharmacie 4 Ser. No. 21 p. 384) so wenig bewährt gefunden worden, dass er nicht begreifft, wie Hager diese Prüfungsweise habe empfehlen können. Dagegen erscheint ihm das Verhalten einer Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht (Jahresb. für 1870 S. 433) dazu viel geeigneter, indem dieselbe mit reinem Chloralhydrat selbst beim Erwärmen eine kaum bemerkbare Reaction bewirkt, während sie bei Gegenwart von Alkohol, wenigstens beim Erwärmen, unter stürmischer Entwickelung von rothen Dämpfen zersetzt wird. Van Ankum hat dabei auch den Geruch nach salpetersauren Aethyloxyd bemerkt, und gefunden, dass die

Salpetersäure mit dem Chloralhydrat selbst beim Erhitzen keine besonderen Phänomene hervorruft, wohl aber sofort eine heftige Reaction, selbst wenn man nur 1 Tropfen Alkohol zusetzt.

Die in den Jahresberichten für 1869 S. 356 und für 1870 S. 426 aufgeführte und erklärte Spaltung des Chloralhydrats durch Alkalien in Chloroform und in Ameisensäure ist auf William's Anregung von Umney (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 107) und darauf auch von Müller (Zeitschrift für Chemie N. F. XIV, 66) zur practischen

Prüfung des Chloralhydrats auf seine Reinheit angewandt und sehr brauchbar befunden worden, und zwar durch einfache Bestimmung der Menge von Chloroform, welche es bei jener Spaltung liefert und welche von einem reinen Chloralhydrat nach theoretischer Berechnung genau 72,2 Gewichtsprocente betragen muss. Der Unterschied besteht nur darin, dass Umney die Spaltung mit Ammoniakliquor und Müller mit Kalilauge vor sich gehen lässt, und dass Beide verschieden eingetheilte Glasröhren benutzen etc.

Umney wendet nämlich eine Glasröhre an, welche bis zum obersten Theilstrich 1000 Gran Wasser fasst und an der für jeden Gran ein Theilstrich angebracht ist. In diese Röhre bringt derselbe 500 Gran Chloralhydrat und so viel Wasser, dass die damit entstehende Lösung den Raum von 700 Gran einnimmt, füllt die Röhre bis zum obersten Theilstrich mit (also den Raum von 300 Gran Wasser einnehmenden) Ammoniakliquor, verschliesst die Röhre, schüttelt gehörig durch einander, sucht durch öfteres Eintauchen in warmes Wasser und Schütteln während 3—4 Stunden die Reaction gehörig zu vollenden und stellt 12 Stunden lang ruhig. Unter einer bräunlich gefärbten Lösung von ameisensaurem und überschüssigem Ammoniak hat sich dann das reine und farblose Chloroform scharf abgesondert, man liest die dasselbe bei +15° einnehmenden Theilstriche ab, multiplicirt sie mit dem specif. Gew. des Chloroforms = 1,5 und berechnet das Product auf Procente. Nähme z. B. das Chloroform von den 500 Gran Chloralhydrat den Raum von 240 Theilstrichen ein, so gibt diese Zahl mit 1,5 multiplicirt 360 Gran Chloroform, und diese mit 5 dividirt gerade 72 Procent, so dass das Chloralhydrat nahezu als völlig chemisch rein erscheinen, andernfalls aber in demselben Grade fremde Beimischungen verrathen würde, wie dabei die Procente unter 72 fallen.

Müller wendet dagegen eine in $^1/_{10}$ Cubic Centimeter eingetheilte Röhre an, bringt in dieselbe 25 Grammen des zu prüfenden Chloralhydrats, schichtet darüber mit Vorsicht und angemessener Abkühlung eine Lösung in Wasser von etwas mehr Kalihydrat, als zur Verwandlung erforderlich ist, und verschliesst die Röhre mit einem guten Pfropfen. Wenn dann die erste heftige Reaction in wenigen Augenblicken vorüber ist, kann man dieselbe durch vorsichtiges Neigen und Schütteln vollenden und, wenn darauf nach mehrstündiger Ruhe das erzeugte Chloroform scharf begrenzt sich unter der Lösung des ameisensauren Kali's abgeschieden hat, liest

man die $^1/_{10}$ Cub.-Centimeter ab, welche das Chloroform einnimmt, um sie, wie nach Umney, mit dem spec. Gewicht des Chloroforms (= 1,5) zu multipliciren und endlich auf Procente zu berechnen. Müller nennt die in $^1/_{10}$ C.C. eingetheilte Röhre den *Chloralometer* und als er damit 3 Proben in Kuchenformen und 2 Proben in Krystallen auf die angeführte Weise untersuchte, bekam er aus den ersteren 71,6, 71,9 und 72,0 und aus den letzteren 71,2 und 71,4 Procent Chloroform, und er empfiehlt dieses Prüfungsverfahren wegen der leichten Ausführung, und weil es sowohl unter sich als auch mit der Berechnung gut übereinstimmende Resultate gewährt, ganz besonders für die pharmaceutische Praxis. — Vielleicht findet der Practiker das Verfahren von Umney mit dem immer sogleich zu Gebote stehenden Ammoniakliquor doch noch bequemer, und haben bereits auch schon Mason (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 541) und Paul (das. p. 621) die im Englischen Handel dargebotenen Sorten von Chloralhydrat mit Ammoniakliquor auf ihren Werth geprüft, nur wandte Paul für jede Prüfung nicht 500, sondern nur 100 Gran davon an, um nach der Multiplication mit dem specif. Gewicht des erzeugten Chloroforms (1,5) sogleich die Procente desselben vor sich zu haben, und während Mason für die Multiplication das spec. Gewicht des Chloroforms nur zu 1,49 anwendet, nimmt es Paul dabei richtig = 1,5 an. Auf diese Weise bekam Mason an Chloroform in Procenten aus einem Chloralhydrat von

1) Martius & Mendelssohn zu Berlin in Kuchen 71,5
2) „ „ „ als Pulver 71,5
3) „ „ „ in Krystallen 70,3
4) De Haën et C. zu Hannover in krystall. Kuchen 56,6
5) Morson & Sohn zu London in dünnen, dem chlorsauren Kali ähnlich aussehenden feuchtwerdenden Tafeln 56,6
6) Dunn, Squire & C. zu London in harten Kuchen 56,6
7) Schoetensack & C. zu London in harten kryst. Kuchen 56,6
8) De Haën & C. zu Hannovor als krystallin. Pulver 55,6
9) Gehe & C. zu Dresden in durchsichtigen Nadeln 53,6

während Paul 11 Proben ohne Angabe des Ursprungs untersuchte und an Chloroform in Procenten erhielt aus einem Chloralhydrat in

1) weissen, trocknen, amorphen Stücken 69,10
2) harten, durchsichtigen Bruchstücken von Krystallen 71,86
3) dünnen, durchsichtigen krystallinischen Kuchen 71,86
4) weissen, opaken, nicht ganz trocken erscheinenden Kuchen . . 62,87
5) durchscheinenden, aus sehr kleinen Krystallen conglomerirten schwach feucht aussehenden Kuchen 70,36
6) durchscheinenden, aus schaligen Krystallen bestehenden Kuchen 70,36
7) weissen, halbdurchsichtigen, etwas feucht aussehenden Kuchen 71,86
8) grossen, dem chlorsauren Kali ähnlich aussehenden Tafeln . . . 64,86
9) durchscheinenden, aus schaligen Krystallen bestehenden Klumpen 67,36
10) kleinen nadelförmigen Krystallen 70,30
11) weissen, den verwitterten kohlensaurem Ammoniak ähnlich aussehenden, auf den Bruch krystallinischen Klumpen 69,40

Ausserdem prüfte Paul ein von Williams erhaltenes Chloralalkoholat und bekam daraus 56,13 Procent Chloroform.

In Folge seiner Resultate fordert Mason seine Collegen mit Recht ernstlich auf, einem Arzneikörper, von dem z. B. im Jahr 1870 allein ein Haus in London 22000 Pfund verkauft hätte, fortan alle Aufmerksamkeit zu widmen, um denselben von richtiger, reiner und stets gleicher Beschaffenheit zu dispensiren, welche die von ihm untersuchten Proben offenbar nicht darböten, wenn die angewandte Untersuchungsmethode als maassgebend anzusehen sey. Inzwischen hat er die Ursache der wesentlichen Differenzen seiner Resultate nicht weiter ermittelt. Allerdings stimmen die von Paul erhaltenen Resultate besser unter sich und meist nahezu auch mit einem reinen Chloralhydrat überein, welches nach Rechnung genau 72,2 Proc. Chloroform liefern muss, und glaubt er daher annehmen zu können, dass bei den Proben, welche Mason nur 53,6 bis 56,6 Proc. Chloroform geliefert hätten, Chloralalkoholat mit untergelaufen und den Proben, welche ihm nicht wenigstens 70 Proc. Chloroform geliefert hätten, mehr oder weniger beigemengt gewesen seyn dürfte (was ja aber nach der im vorigen Jahresberichte S. 433 mitgetheilten Nachweisung leicht hätte erkannt werden können). Nun ist es wohl keinem Zweifel unterworfen, dass durch die Spaltung des

Chloralum alcoholatum = $C^4H^2Gl^3O^2 + C^4H^{12}O^2$ mit Alkalien und die Bestimmung des dabei auftretenden Chloroforms der Werth des Chloralalcoholats eben so genau, wie der des Chloralhydrats, ermittelt werden kann, und dass das Alcoholat nach einer theoretischen Berechnung 61,8 Proc. Chloroform liefern müsse, wofern nicht der dabei freiwerdende Alkohol etwas von dem Chloroform der wässrigen Oberschicht zuführen würde; aber auch abgesehen von diesem letztern nicht leicht zu fixirenden Uebelstande erklären sich die in den Uebersichten hervortretenden Differenzen offenbar noch nicht durchgängig allein aus einer verschiedenen Mischung von Chloralhydrat und Chloralalkoholat, indem die nach Mason unter 4 bis 9 angeführten Resultate deutlich ausweisen, dass die dazu angewandten Proben wohl nur Chloralalkoholat gewesen seyn können, welches jedenfalls noch einen fremden Körper beigemengt enthielt, der nicht Chloralhydrat war. Demnach kann die neue Prüfung nur dann die ihr zukommende wichtige Bedeutung realisiren, wenn die auftretenden Chloroform-Procente sich für Chloralhydrat der Zahl 72,2 und für Chloralalkoholat der Zahl 61,8 möglichst nähern, bedeutende Abweichungen aber auf ihre Ursache weiter verfolgt und festgestellt werden müssen, wobei natürlich auch den Präparaten anhängende Feuchtigkeit zu berücksichtigen ist. Dieses scheinen auch Umney und Mason zu fühlen, indem sie in der Einleitung zu der neuen Prüfung noch andere zur Kennzeichnung und Unterscheidung des Chloralhydrats und Chloralalkoholats geeignete Attribute derselben vorführen, welche auch schon im vorigen Jahresberichte angegeben worden sind, so namentlich 1) den *Siedepunkt*, welchen Umney für das Chloralhydrat zu 95° und für das Chloralalkoholat zu 116° annimmt, und 2) die verschiedene *Lös-*

lichkeit, indem Mason das *Chloralhydrat* in Wasser, absolutem Weingeist und Aether leicht und völlig, dagegen in Chloroform, Kohlensuperchlorid, Schwefelkohlenstoff und Terpenthinöl kalt nicht, und nur beim Erhitzen gut löslich fand, worauf es aber beim Erkalten daraus wieder in schönen Krystallen anschoss, welche aus dem Schwefelkohlenstoff als Prismen und aus den übrigen Lösungsmitteln als Nadeln erschienen, während das *Chloralalcoholat* sich schon kalt in Chloroform, absolutem Alkohol, Aether, Kohlensuperchlorid, Schwefelkohlenstoff und Terpenthinöl völlig auflöste, ohne beim Erhitzen damit verändert zu werden und ohne es aus der Lösung in Alkohol in Krystallen wieder erzielen zu können, dagegen in kaltem Wasser sich fast ganz unlöslich zeigte. — Wenn sich daher, wie Mason specieller ermittelt hat, 20 Gran eines solchen Präparats in 30 Tropfen kaltem Chloroform auflösen, so ist dasselbe kein Chloralhydrat, wohl aber, wenn sie sich nicht darin lösen. Die Löslichkeit in kaltem Chloroform gehört den Chloralalcoholat an, und eine nur partielle Löslichkeit in kaltem Wasser weist auf ein Gemisch von Chloralhydrat mit Chloralalcoholat hin, deren relativen Gewichtsmengen sich dabei annähernd ausweisen (vrgl. S. 357).

Den Schmelzpunkt des reinen Chloral-Alkoholats hat ferner Jacobsen (Annal. der Chemie und Pharmacie CLVII, 244) zwischen +56 bis 57° und den Siedepunkt zwischen +115 und 117° (Vgl. darüber die Angaben im vorigen Jahresberichte S. 431 und die von Umney im Vorhergehenden).

Versmann (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 701) hat eine Reihe von Versuchen darüber angestellt, wie man *Chloralhydrat* und *Chloralalkoholat* von einander unterscheiden kann, und dabei sehr beachtenswerthe Resultate erhalten.

Zunächst zeigt er, dass das Chloralhydrat je nach dem Lösungsmittel eine so verschiedene

a. *Krystallform* annehmen kann, um dieselbe zur Unterscheidung durchaus nicht sicher anwenden zu können, und dass ausserdem das Chloralhydrat beim Krystallisiren mit Alkohol in Chloralalkoholat übergeht. Das Chloralhydrat bekam er aus einer concentrirten Lösung in *Wasser* unter einer Luftpumpe in *rhomboidalen* Krystallen, aus *Aether* in *kleinen harten* Krystallen, aus *Aceton* in feinen *Nadeln*, aus einer heiss gesättigten Lösung in *Benzol* oder in *Schwefelkohlenstoff* beim Erkalten in feinen *Nadeln*, aber aus kalt gesättigter Lösung in Benzol und Schwefelkohlenstoff beim langsamen Verdunsten in *grossen Krystallen*. Aus einer heiss gesättigten Lösung in Alkohol trat es in Gestalt von schönen und bis 1½ Zoll langen Nadeln auf, welche nun aber Chloralalkoholat waren, und Versmann folgert daraus, dass ein Fabrikant, der wirklich Chloralhydrat bereitet, dasselbe aber wegen des schönen Ansehens mit Alkohol krystallisire, ganz arglos Chloralalkoholat liefern würde, was wohl schon öfter vorgekommen seyn dürfte. — Die

b. *Löslichkeit* von Chloralhydrat und Chloralalkoholat in *Wasser* ist bekanntlich so wesentlich verschieden, dass man sie dadurch nach Versmann schon auf folgende Weise wohl unterscheiden kann: Man füllt ein 6 bis 8 Zoll hohes Becherglas ganz an mit Wasser und bringt einige Krystalle darauf; das Chloralhydrat sinkt sofort darin unter, hat sich aber schon aufgelöst, ehe es den Boden des Glases erreicht, wogegen das Chloralalkoholat nur in grösseren Krystallen bis auf den Boden des Glases niedersinkt und darauf mehrere Minuten lang liegen bleibt, bis es sich allmälig auflöst und verschwindet, während kleine Krystalle oder Bruchstücke derselben von dem Alkoholat auf der Oberfläche des Wassers schwimmend bleiben, dann aber, wenn das Wasser auf sie lösend zu wirken und die entstehende Lösung in dem Wasser niederzusinken anfängt, in eine amüsirende, gleichsam tanzende Bewegung gerathen, um einander herum wirbeln und von einer Seite nach der anderen schiessen, bis sie durch Lösung verschwinden. Mit lauwarmem Wasser tritt dieses Verhalten noch stärker auf. — Eine grosse Verschiedenheit fand Versmann in dem

c. *specifischen Gewicht* 1) im geschmolzenen flüssigen Zustande, indem das Chloralhydrat dann 1,610 spec. Gewicht bei +49°, das Chloralalkoholat dagegen nur 1,143 spec. Gew. bei +40° zeigt, und 2) in ihrer Lösung mit Wasser bei +15°: enthält nämlich die Lösung

		Hydrat.	Alkoholat.
20 Proc.,	so ist das spec. Gew. derselben =	1,085	1,072
15 „	„ „ „ =	1,062	1,050
10 „	„ „ „ =	1,040	1,028
5 „	„ „ „ =	1,019	1,007

d. *Siedepunkt.* Den Beginn desselben fand Versmann beim Chloralhydrat über +100° und beim Chloralalkoholat bei +80°, aber er legt keinen besonderen Werth darauf, weil dann bald das erstere Wasser und das letztere Alkohol abscheidet und freies Chloral erscheint.

e. Für die Prüfung eines Gehalts an Chloralalkoholat im Chloralhydrat muss Alkohol aufgesucht werden und dazu erklärt Versmann die bekannte Erzeugung von Jodoform nach Lieben's Verfahren am zweckmässigsten.

f. Versmann fand das Chloralhydrat sehr hygroscopisch und sehr zerfliesslich. Von feinen Nadeln desselben waren 10 Gran in einer offenen Schale im Laufe eines Tages schon ganz flüssig geworden, während dieselbe Menge davon in harten Krystallen in derselben Zeit nur opak und erst am folgenden Tage durchsichtig (nicht flüssig?) wurde; beide Formen verdunsteten darauf freiwillig mit dem absorbirten Wasser, die erstere in 5 und die letztere in 8 Tagen.

Von den mehreren Chloralhydratproben, welche Versmann bis dahin untersucht hatte, erwies sich nur eine als Chloralalkoholat, alle übrigen dagegen als Chloralhydrat, aber so ungleich im Gehalt an hygroscopischem Wasser, dass er es für nothwendig

erklärt, ein Verfahren zu ermitteln, nach welchem der Gehalt an wahrem Chloralhydrat einfach und sicher constatirt werde könne. Das im Vorhergehenden nach Umney erörterte und auch von Mason im verkleinerten Maassstabe angewandte Verfahren findet er genügend, wenn man einmal nur Chloralhydrat und Chloralalkoholat unterscheiden wolle, aber völlig unzuverlässig, wenn man den Wassergehalt in dem ersteren feststellen will, theils weil die sich absondernde Schicht von Chloroform niemals frei von Wasser sey, und theils weil die wässrige Flüssigkeit darüber nicht unerheblich Chloroform enthalte, nicht in Folge einer Zersetzung durch das Ammoniak zu Chlorammonium etc., sondern in Folge einer einfachen Lösung desselben in Wasser. Als Versmann nämlich das Chloroform mit Ammoniakliquor und daneben mit einem gleichen Volum reinen Wassers 12 Stunden lang gehörig schüttelnd behandelte, verminderte sich das Volum des Chloroforms in beiden Flüssigkeiten um gleich viel, und war es also nicht das Ammoniak, welches zersetzend oder lösend auf das Chloroform wirkte, sondern das vorhandene Wasser, welches Chloroform einfach löste, worüber nachher speciellere Angaben folgen werden.

Die Unbrauchbarkeit der Analyse des Chloralhydrats mit Ammoniakliquor und die Fehler, welche man damit begehen kann, hat nun auch Mason (Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 719) erkannt und selbst eingestanden, und zwar in Folge der Reclamationen von De Haen, Gehe & C., Saame und Domeier (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 620; 639; 688), deren nach England eingeführten Präparate Mason speciell genannt, mit Ammoniakliquor geprüft und schlecht befunden hatte, während sie darauf von Müller, Wöhler und Stevens (am angef. O. p. 651 und 720) nach der oben erörterten Prüfungsmethode des Ersteren mit kalter Kalilauge als völlig richtig befunden wurden.

Dieses Verfahren von Müller scheint Versmann nicht gekannt und experimentell nachgeprüft zu haben, indem er es nicht erwähnt und sich, nachdem er die Prüfung mit Ammoniakliquor als unzuverlässig erkannt hatte, nach einer richtigen Methode umsah, die er dann auch in der Spaltung des Chloralhydrats in freies Chloral und Wasser durch concentrirte Schwefelsäure und Berechnung nach dem Chloral auffand und empfiehlt. Diese Spaltung geht bekanntlich sehr leicht und augenblicklich vor sich, wenn man gleiche Gewichtstheile Schwefelsäure = $\dot{H}\dddot{S}$ und Chloral, also z. B. 10 Grammen von dem Chloralhydrat und 5 bis 6 Cub.-Centimeter von der Schwefelsäure mit einander behandelt; mit weniger Schwefelsäure geht die Spaltung unvollkommen und zu langsam vor sich, und mit mehr Schwefelsäure tritt das Chloral nicht klar, sondern als ein trübes Liquidum auf, wahrscheinlich weil sich ein wenig von der festen Modification des Chlorals (Chloralid) erzeugt. Nach erfolgter Spaltung hat man 2 klare Flüssigkeiten vor sich, wovon die untere verdünnte Schwefelsäure und die obere Chloral ist; in niedriger Temperatur scheiden sich beide Flüssigkeiten jedoch nicht rasch von einander, wohl aber beim gelinden

Erwärmen bis zu höchstens +60°, und hält es Versmann für zweckmässig, die Schwefelsäure vorher etwas zu erwärmen und dann das Chloralhydrat hineinzuschütten, weil sich bei der Wegnahme des Wassers, welches sich mit dem Chloral bekanntlich unter erheblicher Erhitzung vereinigt, die Mischung sich so bedeutend abkühlt, dass die Scheidung dann erschwert wird.

Für die Prüfung verwendet man eine in 0,1 Cub.-Centim. getheilte und mit gut schliessendem Glasstöpsel versehene Glasröhre, bringt 5 bis 6 Cub.-Centim. Schwefelsäure ($\dot{H}\ddot{S}$) hinein, erwärmt bis höchstens +60°, schüttet 10 Grammen Chloralhydrat hinein, verschliesst, taucht die Proberöhre in +60° warmes Wasser, schüttelt dabei angemessen durch, lässt nach der in wenig Augenblicken erfolgten Reaction erkalten und beide Flüssigkeiten sich ruhig scheiden, liest dann die Cub.-Centimeter des oben auf abgeschiedenen Chlorals ab und berechnet danach den wahren Gehalt an Chloralhydrat in der angewandten Menge davon. Versmann zieht diese Prüfungsweise der von Umney etc. entschieden vor, weil sie ungleich rascher ausführbar ist und weil sie den Gehalt an wahrem Chloralhydrat immer grösser und richtiger herausstellt, wie die Ammoniakprobe, und zwar aus dem Grunde, weil das bei der letzteren auftretende Chloroform sich etwas in Wasser löst und daher nicht völlig zur Abscheidung und Messung gelangt, worüber sich Versmann durch specielle Versuche und durch vergleichende Prüfungen von 4 verschiedenen Proben des Chloralhydrats nach der Ammoniakprobe und nach seiner Schwefelsäureprobe genauere Kunde verschafft hat, deren Resultate er in einer zweiten Abhandlung (am angef. O. p. 965) mittheilt, worin er auch die Berechnungsweise hinzufügt.

Auch bei diesen neuen Versuchen hat Versmann gefunden, dass sich Chloroform sowohl in Wasser als auch in Ammoniakliquor und zwar in beiden um gleich viel auflöst.

Will man das Chloralhydrat mit Ammoniakliquor prüfen, so findet er es ganz unnöthig, eine so grosse Menge davon, wie Umney, nämlich 500 Gran anzuwenden, und es reicht völlig hin, wenn man 10 Grammen davon mit den im Uebrigen äquilibrirten relativ kleineren Mengen von Wasser und Ammoniakliquor 12 Stunden lang behandelt. 10 Grammen wahres Chloralhydrat sollten nach Rechnung 4,82 Cubic Centimeter Chloroform liefern, aber als Versmann nun 5 Cub.-Centim. Chloroform mit der Volummenge sowohl von reinem Wasser als auch von Wasser und Ammoniakliquor, welche den Forderungen von Umney (500 Gran : 1000 Gran) entspricht, 12 Stunden lang schüttelnd behandelte, verminderte sich das Volum des Chloroforms um 0,2 Cub.-Centim., und er folgert daraus, dass, wenn man Umney's Prüfung doch wirklich anwenden wolle, für allemal 10 Grammen des angewandten Chloralhydrats jedenfalls dem Volum des abgeschiedenen Chloroforms 0,2 C.C. hinzu addirt werden müssten, bevor man dasselbe zu Chloralhydrat und dieses zu Procenten berechne. Allein auch mit dieser *Correction* bekam Versmann bei mehreren Chloralhy-

dratproben doch immer weniger wahres Chloralhydrat, als wenn er dieselben Proben mit seiner Schwefelsäureprobe untersuchte, in Folge dessen Umney's Ammoniakprobe doch auch noch andere Fehlerquellen involviren und sie daher überhaupt für unzuverlässig erklärt werden muss.

Zur Begründung dieser Angaben führt Versmann nun die Resultate zur Vergleichung vor, welche er bei der Prüfung von 4 Chloralhydratproben mit Ammoniakliquor und mit Schwefelsäure erhalten hat, wozu er stets nur 10 Grammen Chloralhydrat anwandte und bei deren Berechnung er das specif. Gew. bei +15°,5 von dem Chloroform = 1,49 (weil er 1,497, wie es z. B. Umney annimmt, zu hoch findet) und das vom Chloral = 1,505 zu Grunde legt. (Zur Beurtheilung der Resultate erinnert Ref. noch daran, dass 10 Grammen wahres und wasserfreies Chloralhydrat zufolge Berechnung 4,82 Cub.-Centim. Chloroform und 5,92 Cubic-Centim. Chloral bei +15°,5 geben).

Bei der *Ammoniakprobe* gaben 10 Grammen Chloralhydrat:

	Chloroform in C.C. gefunden.	Chloroform in C.C. corrigirt.	Chloroform in Procenten.	Chloralhydrat in Procenten.
a)	4,20	4,40	65,56	90,80
b)	4,40	4,60	68,54	94,93
c)	4,45	4,65	69,28	95,95
d)	4,52	4,70	70,03	96,99

Bei der *Schwefelsäureprobe* gaben sie dagegen

	Chloral in C.C.	Chloral in Procenten.	Chloralhydrat in Proc.
a)	5,40	81,27	91,18
b)	5,65	85,03	95,40
c)	5,70	85,78	96,24
d)	5,75	86,54	97,09

Die Probe d) enthielt somit z. B. etwa 3 Procent hygroscopisches Wasser. Der Unterschied in den Resultaten beider Proben ist nun zwar nicht sehr gross, aber man sieht nicht ein, warum man nicht die ungleich rascher ausführbare und richtigere Schwefelsäureprobe vorziehen sollte, um so mehr, da man das durch dieselbe abgeschiedene Chloral immer leicht wieder in Chloralhydrat verwandeln kann, also gar nichts davon verliert.

Dass das Chloral, wie hier angenommen worden, ganz unlöslich in Wasser ist, dürfte aber wohl noch sicherer nachgewiesen werden müssen. Ist es aber als erwiesen anzusehen, dass sich das Chloroform nicht unerheblich in Wasser löst, so kann man natürlich auch nach Müller mit *Kalilauge* kein so genaues Resultat erreichen, wie nach Versmann's Verfahren. Aus der Löslichkeit des Chloroforms in Wasser würde es sich übrigens wenigstens theilweise erklären lassen, warum Müller niemals die theoretische Menge = 72,2 Proc. Chloroform bekam, sondern immer weniger.

Wood (Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 703) hat die Prüfungsweise des Chloralhydrats nach Umney, Paul und Mason mit Ammoniakliquor zwar einfach, aber zu zeitraubend gefunden, indem die völlige Spaltung in ameisensaures Ammoniak

und Chloroform mindestens eine Zeit von 12 Stunden erforderte, und er hat daher eine Methode ermittelt, welche in 1/4 Stunde ausgeführt werden kann, nämlich:

Man bringt 100 Gran des Chloralhydrats in ein 4 Unzen fassendes Kölbchen, setzt 1 Unze Wasser und nach Lösung darin 13 Gran *trocknes* Kalkhydrat hinzu und destillirt das dadurch sich erzeugende Chloroform völlig ab. Hierzu ist das Kölbchen mittelst eines Korks mit einem zweischenklichen Glasrohre versehen, dessen seitwärts gehender Theil sehr lang seyn muss, um während der Destillation der ganzen Länge nach mit nassem Löschpapier abgekühlt werden zu können; das Ende dieses Rohrs ist lang und dünn ausgezogen und dieser dünne Schenkel dabei senkrecht hinabgebogen, damit er in eine genau in Cubic-Centimeter und deren kleinere Theile eingetheilte Röhre, als Vorlage zum Auffangen des Chloroforms, eingeschoben werden kann. Beim Erhitzen des Kölbchens geht das erzeugte Chloroform bald über und man setzt das Erhitzen fort bis zum Sieden und bis in der graduirten Röhre 100 Gran aufgefangen worden sind. Bevor man das Volum des Chloroforms an der graduirten Röhre abliest, gibt man ihr durch Eintauchen in Wasser eine Temperatur von +15°,5 C. und beseitigt den Meniskus des Chloroforms durch einige Tropfen Kalilauge. Die Berechnung des Volums von Chloroform auf Chloralhydrat geschieht dann eben so, wie oben schon angegeben worden ist.

Der Kalk scheint bei dieser Operation nicht merklich auf das Chloroform einzuwirken, aber man darf davon nicht mehr, wie angegeben, anwenden, weil die Mischung sonst beim Destilliren unangenehm aufschäumt.

Bei dieser Prüfungsweise findet ebenfalls die obige Bemerkung Platz, dass sie, wenn Chloroform wirklich erheblich in Wasser löslich ist, kein ganz genaues Resultat gewähren kann.

Zur Erkennung von Chloralalkoholat findet Wood die Nachweisung von Alkohol nach Lieben's Verfahren durch Erzeugung von Jodoform (Jahresb. für 1870 S. 401) eben so einfach als genügend, und er empfiehlt dazu die wässrige Flüssigkeit anzuwenden, welche bei seiner Prüfung des Chloralhydrats durch Destillation mit Kalk mit dem Chloroform übergegangen ist, indem man dieselbe mit 2 bis 3 Gran Jod und Kalilauge im geringen Ueberschuss versetzt, erwärmt und erkalten lässt, wobei sich, wenn Alkohol vorhanden, gelbes krystallinisches Jodoform absetzt.

Im Uebrigen ist Wood der Ansicht, dass das Chloralalkoholat eigentlich noch kein Handelsartikel sey, dass es ferner wohl einmal wünschenswerth seyn könne, das Chloralhydrat der genauen chemischen Spaltungsprüfung zu unterwerfen und danach den Werth desselben genau zu constatiren, dass aber eine völlige Verflüchtigung, ein ganz indifferentes Verhalten der Lösung gegen salpetersaures Silberoxyd und ein Siedepunkt, der nicht +100° überschreite, schon völlig hinreichten, um reines Chloralhydrat zu bestimmen.

Auf den Siedepunkt legt Wood (entgegen Versmann) einen besonders grossen Werth, weil man dadurch sogleich Chloralhydrat und Chloralalkoholat unterscheiden könne und weil ein über +100° hinausgehender Siedepunkt andere Chlor enthaltende Substitutionsproducte von Alkohol andeute, während anhängendes Wasser den Siedepunkt nicht über +100° steigen lassen, aber durch eine geringere Ausbeute an Chloroform nach seiner Prüfungsmethode sich erweisen würde.

Crotonchloral = $C^8H^6Cl^3O^2$. Unter diesem Namen habe ich im vorigen Jahresberichte S. 434 über einen von Krämer & Pinner entdeckten neuen Körper aus dem Grunde referirt, weil das Hydrat davon möglicherweise einmal in dem officinellen Chloralhydrat vorkommen könnte. Die Entdecker haben nun ihre Arbeit darüber ausführlicher und durch mehrere neue Derivate von dem Crotonchloral erweitert in den „Ann. der Chem. u. Pharm. CLVIII, 35—52" mitgetheilt, und glaube ich daraus hier noch das Folgende hervorheben zu dürfen.

Wie bereits früher referirt worden, so nimmt man bei der Erzeugung des officinellen Chlorals bekanntlich an, dass der Alkohol durch das einströmende Chlor zunächst in Salzsäure und Essigsäure-Aldehyd verwandelt und der letztere erst dann durch weiteres Chlor in Salzsäure und in Chloral umgesetzt werde (Jahresb. für 1869 S. 352). Demzufolge würde dieses Chloral auch direct aus Essigsäure-Aldehyd = $C^4H^8O^2$ durch Chlor erzeugt werden müssen, dass dieses aber nicht der Fall ist, sondern dass dafür das Crotonchloral gebildet wird, suchen Krämer & Pinner mit der wahrscheinlichen Annahme zu erklären, dass von dem Essigsäure-Aldehyd 2 Atome = $C^8H^{16}O^4$ nach



$$C^8H^{16}O^4 = \begin{cases} 2HO \\ C^8H^{12}O^2 \end{cases}$$

in 2 Atome Wasser und 1 Atom Crotonaldehyd umgesetzt würden, wie solches nach Kekulé's Erfahrungen so leicht durch alle Wasser entziehende Körper erfolgt, dass also nicht der Essigsäure-Aldehyd, sondern erst der daraus entstandene Crotonchloral chlorirt werde. Als den Wasser entziehenden Körper betrachten Krämer & Pinner hier die Salzsäure, welche bei dem ersten Angriff des Chlors auf den Aldehyd entwickelt wird, in Folge welches Angriffs zunächst etwas wirkliches Chloral gebildet werden müsste, und glauben sie dasselbe auch in dem Endproduct neben dem Crotonchloral, wenn auch noch nicht ganz sicher, in kleiner Menge erkannt zu haben.

Völlig klar erscheint jedoch die Frage dadurch allein noch nicht, indem man nicht einsieht, warum die bei der Verwandlung des Aethyl-Alkohols durch Chlor in Aldehyd so reichlich auftretende Menge von Salzsäure den Aldehyd nicht auch in Crotonaldehyd umsetzt. Möglich wäre es aber doch wohl, dass der sich erzeugende Aldehyd durch die starke Verdünnung mit noch unverändertem Aethyl-Alkohol an seiner Umsetzung zu Crotonchloral

gehindert werde, um so mehr, da Krämer & Pinner die Wirkung des Chlors auf bereits fertigen Essigsäure-Aldehyd so äusserst heftig fanden, dass derselbe, wenn man ihn nicht stark abkühlt und das Chlor langsam darauf wirken lässt, selbst verkohlen kann, und dass auch bei aller Vorsicht nur selten einmal ein hell gefärbtes Product erhalten wird. Die starke Erhitzung dürfte daher auch wohl bei der Umsetzung des Essigsäure-Aldehyds zu Crotonchloral mitgewirkt haben.

Das Crotonchloral ist ein farbloses, öliges Liquidum, welches eigenthümlich und an Chloral erinnernd riecht, zwischen +163 und 165° destillirt und sich mit Alkohol unter bedeutender Selbsterwärmung vermischt, indem es sich damit zu *Crotonchloralalkoholat* vereinigt, welches aber nicht krystallisirt, während es sich mit Wasser ebenfalls unter Erwärmung zu

Crotonchloralhydrat = $C^8H^6Gl^3O^2 + 2HO$ vereinigt, welches krystallinisch erstarrt und dann mit Wasser ohne Veränderung zu dünnen, blendend weissen Blättchen umkrystallisirt werden kann, welche hartnäckig Wasser zurückhalten. Dieses Hydrat ist auch schon theilweise in dem direct erhaltenen Chlorirungsproduct durch das Wasser gebildet enthalten, welches aus dem Essigsäure-Aldehyd bei seiner Verwandlung in Crotonaldehyd abgespalten wird. Das Crotonchloralhydrat ist ferner in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht und in Alkohol ausserordentlich leicht löslich. Seine Dämpfe greifen Augen und Schleimhäute sehr heftig an. Es schmilzt bei +78°.

Vinum. Das *Weinfuselöl* aus einer Weinsteinfabrik in Pest (Ungarn) ist von Grimm (Annal. der Chem. und Pharmac. CLVII, 264) chemisch untersucht worden. Dasselbe war dunkel weingelb, roch sehr intensiv unangenehm und ekelerregend, und hatte bei +20° ein specif. Gewicht von 0,85. Bis zu +140° konnte etwa die Hälfte davon abdestillirt werden, und bestand dieselbe aus Wasser, Aethyl-Alkohol, Amyl-Alkohol und einer geringen Menge zusammengesetzter Aether. Die rückständige Hälfte wurde dann mit Natronlauge längere Zeit im Sandbade digerirt und zuletzt gekocht, um auch die Säuren an das Natron zu binden, welche darin in Gestalt von Säureäthern enthalten sind, und sie nach der Wiederabscheidung von dem Natron durch verdünnte Schwefelsäure genauer zu studiren, wobei es sich herausstellte, dass der grösste Theil davon

Caprinsäure = $HO + C^{20}H^{38}O^3$ war mit nur wenig *Capransäure* (Caprylsäure) = $HO + C^{16}H^{30}O^3$ und vielleicht auch sehr wenig *Pelargonsäure*. Dasselbe Resultat ist auch schon von Fischer (Jahresb. für 1860 S. 190) erhalten, welcher zugleich angibt, dass die beiden Säuren in dem Weinfuselöl zum Theil frei und zum Theil mit Aethyloxyd verbunden vorkommen, worüber Grimm keine Versuche angestellt zu haben scheint, wenigstens führt er darüber nur an, was nachher beim caprinsauren Amyloxyd mitgetheilt werden wird, aber dafür hat derselbe die grosse, aus 25 Pfund

rohen Weinfuselöl völlig rein erzielte Menge von der Caprinsäure angewandt, um einige Derivate davon herzustellen und um gemeinschaftlich mit v. Gorup-Besanez daraus künstlich den Hauptbestandtheil des Rautenöls hervorzubringen, worüber schon im vorigen Jahresberichte S. 458 referirt worden ist.

Die reine Caprinsäure schmilzt nach Grimm bei +30° zu einer klaren und farblosen Flüssigkeit, die dann zwischen +268 bis 270° in so weit unzersetzt überdestillirt, dass sich der Rückstand davon in der Retorte allmälig dunkler färbt. Von den Derivaten hat Grimm dargestellt:

1. Die *Säureäther* der Caprinsäure mit Methyloxyd und Amyloxyd, welche sich leicht erzeugen, wenn man die Caprinsäure in Methyl-Alkohol oder Amyl-Alkohol auflöst und trocknes Salsäuregas in die Lösung einleitet. Das

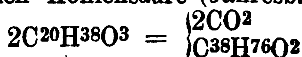
Caprinsaure Methyloxyd = $C^2H^6O+C^{20}H^{38}O^3$ ist eine farblose, angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt, sich nicht darin, aber leicht in Alkohol und Aether löst, und zwischen +223 und 224° siedet. Das

Caprinsaure Amyloxyd = $C^{10}H^{22}O+C^{20}H^{38}O^3$ ist eine farblose Flüssigkeit, die nur schwach riecht, auf Wasser schwimmt und sich nicht darin, aber leicht in Alkohol und Aether löst, entzündlich ist und mit russender Flamme verbrennt, und welche zwischen +275 und 290° unter partieller Zersetzung destillirt, also keinen constanten Siedepunkt darbietet.

Grimm glaubt annehmen zu können, dass von diesem caprinsaurem Amyloxyd eine beträchtliche Menge in dem ungarischen Weinfuselöl enthalten sey, weil das aus den Aethern derselben abgeschiedene Alkoholgemisch grossentheils aus Amyl-Alkohol bestehe und ausser der Caprinsäure keine andere Säure in erheblicher Menge darin vorkomme.

An diese Angabe schliesst v. Gorup-Besanez die Bemerkung, dass Grimm gar nicht die Absicht gehabt habe, die Alkohole in den Kreis seiner Versuche zu ziehen, weil dieser Aufgabe sich Halenke und Kurtz in der Hoffnung unterzogen, daraus Propyl-Alkohol und Butyl-Alkohol zu gewinnen, zumal ihnen dazu 60 Pfund von dem Fuselöl zu Gebote standen, aber bis dahin nur erst mit dem Resultat, dass die von +96° bis 120° davon abdestillirenden Portionen sich grösstentheils als Gemenge von Wasser, Aethyl-Alkohol und Amyl-Alkohol erwiesen und dass, wenn darin Propyl-Alkohol und Butyl-Alkohol überhaupt darin vorkommen, es nur geringe Mengen davon seyn könnten.

2. *Caprinon* = $C^{38}H^{76}O^2$, welcher Körper dem Aceton entspricht und der, gleichwie dieser aus 2 Atomen Essigsäure unter Abgabe von 2 Atomen Kohlensäure (Jahresb. für 1855 S. 133), nach



$$2C^{20}H^{38}O^3 = \begin{cases} 2CO^2 \\ C^{38}H^{76}O^2 \end{cases}$$

aus 2 Atomen Caprinsäure unter Abgabe von 2 Atomen Kohlensäure gebildet wird, wenn man caprinsauren Kalk der trocknen Destillation unterwirft.

Dieses Caprinon krystallisirt aus Alkohol in weissen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen, die auf Wasser schwimmen und sich nicht darin, aber in Aether und siedendem Alkohol lösen. Es schmilzt bei +58 und erstarrt wieder bei +56°. Der Siedepunkt liegt über +350°, ist aber nicht sicher bestimmbar, weil es sich beim Destilliren einem grossen Theil nach zersetzt. Durch Salpetersäure und Chromsäure ist es schwer oxydirbar.

3. *Caprinylchlorür* = $C^{20}H^{38}ClO^2$, ein Körper der als Caprinsäure angesehen werden kann, worin 1 Atom Sauerstoff gegen 1 Aequivalent Chlor ausgewechselt worden ist. Es erzeugt sich aus der Caprinsäure, wenn man dieselbe bis zum Schmelzen erhitzt, dann Phosphorchlorid in kleinen Portionen nach einander zusetzt und schliesslich destillirt. Es ist sehr veränderlich und daher schwer rein zu erhalten, worüber das Weitere in der Abhandluug nachgelesen werden muss.

2. *Methyl-Alkohol* = $C^2H^8O^2$. Der ohne Zweifel existirende, aber bisher vergeblich darzustellen versuchte

Methyl-Aldehyd (Formaldehyd) = $C^2H^4O^2$ ist sowohl von Hofmann (Berichte der deutsch. chem. Ges. zu Berlin III, 584) als auch von Linnemann (Annal. der Chem. und Pharmac. CLVII, 119) und von Lieben & Rossi (das. CLVIII, 107) hervorgebracht worden.

Der Erstere erhielt ihn neben andern Producten bei einer flammenlosen Oxydation des Methyl-Alkohols, indem er ein Gemisch von Methylalkoholdampf und Luft auf eine glühende Platinspirale strömen liess.

Die übrigen Chemiker fanden ihn unter den Producten der trocknen Destillation von ameisensaurem Kalk.

Von Allen ist das Auftreten des Methylaldehyds dabei sicher nachgewiesen, derselbe selbst aber nur so wenig characterisirt worden, dass man daraus nur erfährt, dass er gasförmig ist, dass er die Fähigkeit besitzt, in eine feste polymerische Modification überzugehen, welche wahrscheinlich nach der Formel $C^6H^{12}O^6$ zusammengesetzt ist, und dass er gewisse Verbindungen eingeht, namentlich dass er mit nascirendem Wasserstoff in ähnlicher Art, wie der Essigsäure-Aldehyd in Aethyl-Alkohol, in Methyl-Alkohol verwandelt wird, so dass man also diesen Alkohol auch von der Ameisensäure ausgehend künstlich hervorbringen kann, welche Säure bekanntlich bei der Oxydation des Methyl-Alkohols erhalten wird, ohne bisher das Zwischenglied, den Methylaldehyd dabei zu bemerken.

Chloroformum. Schon seit dem Anfange des Jahres 1870 ist aus England ein Chloroform in den deutschen Handel gekommen, und daher „*englisches Chloroform*“ genannt worden, welches sich freiwillig nicht zersetzen und daher bei der medicinischen Anwendung alle Sicherheit gewähren soll, in Folge dessen dasselbe un-

geachtet eines erheblich höheren Preises von Aerzten immer allgemeiner verlangt wird. Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 65) hat nun in einer ebenso humoristischen, wie ernstlich bei mysteriös scheinenden Vorkommnissen zum Nachdenken und Prüfen auffordernden Rede die demselben zu Grunde liegende Phantasmagorie aufzudecken gesucht, indem derselbe durch Versuche nachzuweisen sucht, dass dieses Präparat nichts anderes sei, als ein chemisch reines Chloroform, dem man durch einen Zusatz von 0,75 bis 0,8 Procent Weingeist ein specif. Gewicht von 1,485 und eben dadurch seine Haltbarkeit im Lichte (Jahresb. für 1870 S. 438) ertheilt habe. Die demselben beigelegten Eigenschaften sind also wahr, aber längst bekannt.

Hager nimmt an, dass man das Chloroform dazu aus Chloralhydrat bereite und dann mit dem Weingeist versetzt habe, weil man aus Weingeist mit Chlorkalk nie ein so reines Chloroform erhalten könne, und glaubt er in der concentrirten Schwefelsäure ein Mittel gefunden zu haben, um das englische Chloroform von dem deutschen zu unterscheiden, indem das erstere die Säure nie, das letztere dagegen immer wenn auch nur wenig färbe. Ref. erscheint dadurch der genannte Ursprung noch nicht sicher festgestellt, indem man das billiger erzeugte Chloroform ja nur so oft wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln brauchte, bis dadurch dieser färbende Körper völlig daraus entfernt worden ist, um es dann zu rectificiren und sofort mit 0,75 bis 0,8 Procent reinem Alkohol zu versetzen, und dass dieses wirklich zu geschehen scheint, wird dadurch wahrscheinlich, dass man in Waaren-Berichten deutscher Droguisten liest, wie schon seit längerer Zeit grössere Mengen von Chloroform aus Deutschland nach England und Frankreich gingen, um von da zu einem höheren, aus England selbst zu einem doppelten Preis wieder zurückzukommen.

Schering (Archiv der Pharmacie CXCVI, 253), der wie schon im vorigen Jahresberichte S. 439 angedeutet wurde, die Bereitung des Chloroforms aus Chloralhydrat schon damals in die Hand genommen hatte und gegenwärtig das daraus in einer dem englischen völlig gleichen Beschaffenheit erzielte Chloroform aus seiner Fabrik zu einen mässig höheren Preis offerirt, fügt der nach Hager angeführten Unterscheidung von dem gewöhnlichen deutschen noch eine andere von Hager mündlich mitgetheilte Verschiedenheit hinzu, welche darin besteht, dass das Chloroform aus Chloralhydrat beim freiwilligen Verdunsten auf einem Uhrglase seinen angenehmen Geruch bis auf die letzte Spur unverändert beibehalte, während das gewöhnliche Chloroform am Ende der Verdunstung immer einen fremden unangenehmen Geruch deutlich erkennen lasse. Schering hat bei seinem aus Chloralhydrat bereiteten und dann mit Alkohol bis zu 1,485 specif. Gewicht versetzten Chloroform jene Angabe richtig befunden, wenn nur der zugefügte Alkohol absolut rein war, und er folgert daraus, dass das gewöhnliche Chloroform wegen des beim Verdunsten davon zuletzt auftretenden anderen Geruchs nicht ganz frei von fremden

Chlorproducten seyn müsse, welche vielleicht auch die leichtere Zersetzbarkeit desselben begründeten.

Inzwischen hat dieses sogenannte *englische Chloroform* seine Maske abgeworfen und damit eine besondere Rolle zu spielen aufgehört. Versmann (Pharmac. Journ. and Transact 3 Ser. II, 63) hat sich nämlich sehr gewundert, als er aus Hager's und Schering's Mittheilungen darüber Kunde bekam, und das Irrige darin aufklären zu müssen geglaubt.

Fast alles Chloralhydrat, was man in England verbraucht, wird aus Deutschland eingeführt, so dass nur zwei englische Firmen einen kleinen Theil davon fabriciren, und bei den gegenwärtigen niedrigen Preisen des deutschen Chloralhydrats und hohen Preisen des Alkohols in England würde es den englischen Fabrikanten nicht einfallen, weder dasselbe zu einem grossartigen Fabrikgegenstande zu machen, noch dasselbe während des früheren hohen Preises in Chloroform zu verwandeln.

Es will demnach scheinen, wie wenn ein Speculant zu seinem Vortheil ein reines Chloroform auf gewöhnliche Weise fabricirt oder ein gekauftes nicht probehaltiges Chloroform nur, wahrscheinlich mit Schwefelsäure, reinigt und mit etwas Alkohol versetzt zu einem unverhältnissmässig höheren Preise als ein englisirtes Chloroform in den Handel setzt, welches Englisiren bekanntlich auch öfter mit anderen Gegenständen geschieht. Ref. hält es nach eignen Erfahrungen auch durchaus nicht mehr schwierig und umständlich, aus *reinem* Alkohol mit Chlorkalk ein Chloroform vortheilhaft herzustellen, welches die Eigenschaften besitzt, welche man nur verlangen kann, und welche nach Hager und Schering auch das vermeintlich „englische" darbietet, und warum soll man es durch Bereitung aus Chloralhydrat, was auch fremde Körper beigemischt enthalten kann, unnöthigerweise vertheuren?

3. *Amyl-Alkohol* = $C^{10}H^{24}O^{2}$. Von diesem Alkohol scheint eine merkwürdige Reihe von metamerischen und isomerischen Modificationen zu existiren (Vgl. den Artikel „Metamerien und Isomerien der einatomigen Alkohole" S. 331 d. Ber.), deren wahre Bedeutung jedoch noch genauer verfolgt werden muss.

Ursprünglich wurde dieser Alkohol bekanntlich als Gährungsproduct im Fuselöl, den Hauptbestandtheil desselben ausmachend, erkannt und habe ich im vorigen Jahresbericht S. 338 daran erinnert, dass Pasteur darin ein Gemenge von einer linksdrehenden und einer optisch passiven Modification nachgewiesen hat, und dass Wurtz, Friedel und Popoff dazu noch drei metamerische Formen künstlich hervorgebracht haben, und nun zeigen Lieben & Rossi (Annal. der Chem. und Pharmac. CLIX, 70), dass sich unter denselben immer noch nicht der eigentlich

Primäre oder *normale Amyl-Alkohol* befand, dass dieser aber als eine sechste Form aus der von ihnen dargestellten normalen Valeriansäure (S. 273 d. Ber.) erzielt werden kann, wenn man das Kalksalz derselben mit ameisensaurem Kalk vermischt und der

trocknen Destillation unterwirft, aus den Producten den erzeugten normalen Valeraldehyd isolirt und diesen durch nascirenden Wasserstoff in Amyl-Alkohol überführt, mithin ganz analog, wie zur Erzeugung des primären Butyl-Alkohols (S. 368 dieses Ber.) operirt.

Der so erzeugte primäre Amyl-Alkohol ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche ähnlich wie der Gährungs-Amyl-Alkohol riecht, bei +20° ein spec. Gewicht von 0,8296 hat und bei +137° siedet, während der optisch inactive Gährungs-Amyl-Alkohol einen Siedepunkt von +129—132° besitzt. Der Siedepunkt von dem linksdrehenden Gährungs-Amylalkohol ist noch unbekannt, aber der von den übrigen 3 Kunsterzeugnissen ist analog, wie bei den Butyl-Alkoholen abnehmend +120—123°, +104—108° und +98°,5—102°.

Für die metamerischen und isomerischen Amyl-Alkohole haben Lieben & Rossi auch ihnen wahrscheinlich erscheinende rationelle Formeln aufgestellt, worauf ich hier hinweise.

Bei der Oxydation liefert der neue primäre Amyl-Alkohol wieder denselben Valeraldehyd und dieser wieder dieselbe Valeriansäure, als von welcher zu seiner Erzeugung ausgegangen wurde. — Das Speciellere darüber muss in der Abhandlung nachgelesen werden.

Valeriansäure-Aldehyd = $C^{10}H^{20}O^{2}$. Ljubawin (Berichte d. deutsch. chem. Gesells. in Berlin IV, 976) hat gefunden, dass wenn man diesen Aldehyd in einen mit Alkohol bereiteten Ammoniakliquor auflöst und die Lösung in einen geschlossenen Gefäss auf +150° erhitzt, sich unter Ausscheidung von Wasser und Eintritt von Stickstoff gleichzeitig 2 neue künstliche Basen erzeugen, nämlich

a. *Valeridin* = $C^{20}H^{38}N$, entstanden also aus 2 Atomen des Aldehyds und 1 Atom Ammoniak durch Austritt von 4 Atomen Wasser und Eintritt von N, und

b. *Valeritrin* = $C^{30}H^{54}N$, entstanden daher aus 3 Atomen des Aldehyds und 1 Atom Ammoniak durch Austritt von 6 Atomen Wasser und Eintritt von N. Das Nähere darüber soll bald mitgetheilt werden.

Valeriansaures Amyloxyd = $C^{10}H^{22}O + C^{10}H^{18}O^{3}$. Wie dieser Aether in seiner normalen Bedeutung nach einem neuen Verfahren von Pierre & Puchot durch beschränkte Oxydation des normalen Amyl-Alkohols hervorgebracht werden kann, ist im Vorhergehenden S. 336 theoretisch bereits referirt worden, daher ich hier nur noch die practische Seite hinzuzufügen habe:

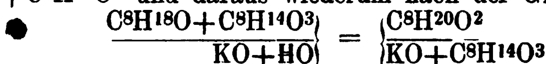
Man bearbeitet 825 bis 850 Grammen Schwefelsäure, 2650 Grammen Wasser, 540 Grammen Amyl-Alkohol und 675 Grammen feines Pulver von Kalibichromat in vollkommen derselben vorsichtigen Weise, wie diese weiter unten specieller für das propionsaure Propyloxyd vorgeschrieben werden wird, indem man also die genannten Mengen der Ingredienzen theilt und in 2 Kolben neben einander so behandelt, das zu dem portionsweise Zusetzen des Kalibichromats wenigstens 2 Stunden verwandt werden. Nach

etwa halbstündiger Ruhe hat sich dann der erzeugte Aether oben auf der Flüssigkeit abgesondert, so dass man ihn mittelst eines Scheidetrichters abnimmt und durch fractionirte Rectificationen von kleinen Beimischungen von Valeriansäure-Aldehyd und von unverändertem Amyl-Alkohol befreit. Von dem noch unreinen Aether gibt der Amyl-Alkohol 84 bis 85 Procent, während nach der Theorie 97,7 Proc. des reinen Aethers erhalten werden sollten.

Dieses valeriansaure Amyloxyd ist eine farblose klare Flüssigkeit, welche angenehm fruchtartig und an Münze erinnernd riecht, bei +190° siedet und 0,858 spec. Gewicht bei +20° besitzt. Mit Kalilauge verwandelt es sich in Amyl-Alkohol und in valeriansaures Kali, aus welchem letzteren die Valeriansäure auf andere Basen und Aetheroxyde in bekannter Weise übertragen werden kann.

4. *Butyl-Alkohol* = $C^8H^{20}O^2$. Nachdem bereits schon 4 metamerische Alkohole aufgestellt worden waren, hat es sich durch die neueren Forschungen von Saytzeff (Journ. für pract. Chemie N. F. III, 82) und von Lieben & Rossi (Ann. der Chemie und Pharmac. CLVIII, 137—180) gezeigt, dass 2 derselben (der Gährungs-Butyl-Alkohol und der Isobutyl-Alkohol) identisch waren und dass von den übrig gebliebenen 3 noch keiner der eigentlich primäre oder normale Butyl-Alkohol, als welchen man den Gährungs-Butyl-Alkohol angesehen hatte, seyn konnte, indem sie denselben erst jetzt auf verschiedenen Wegen künstlich hervorbrachten und damit die von der Theorie vorausgesetzte Reihe von 4 Butyl-Alkoholen wieder vervollständigten.

Saytzeff bekam diesen primären Butyl-Alkohol auf dem S. 334 dieses Berichts theoretisch erörterten und durch die Ueberführung der Essigsäure in Aethyl-Alkohol versinnlichtem Wege, indem er Natriumamalgam auf eine Mischung von 1 Atom Chlorbutyryl = $C^8H^{14}ClO^2$ und 2 Atomen Buttersäurehydrat $(1 = HO + C^8H^{14}O^3)$ einwirken liess und wobei er dann in ganz analoger Weise, wie bei der Verwandlung der Essigsäure in Aethyl-Alkohol als Endresultat der Reaction ausser Chlornatrium buttersaures Butyloxyd = $C^8H^{18}O + C^8H^{14}O^3$ und daraus wiederum nach der Gleichung

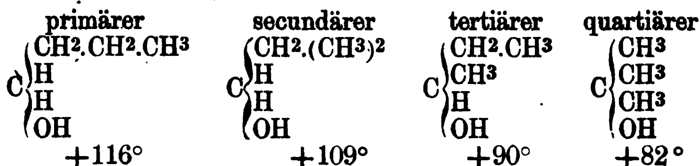


$$\frac{C^8H^{18}O + C^8H^{14}O^3}{KO + HO} = \left\{\frac{C^8H^{20}O^2}{KO + C^8H^{14}O^3}\right.$$

durch Behandeln mit Kalilauge buttersaures Kali und den primären Butyl-Alkohol bekam.

Lieben & Rossi dagegen vermischten buttersauren Kalk mit ameisensaurem Kalk (vgl. S. 335 dieses Berichts), unterwarfen das Gemisch der trocknen Destillation, isolirten aus den Producten den erzeugten Buttersäure-Aldehyd (Butyraldehyd) = $C^8H^{16}O^2$ und führten denselben durch nascirenden Wasserstoff in den primären Butyl-Alkohol über.

Die Ursache der Verschiedenheit der somit bekannten 4 Butyl-Alkohole erklären nun Lieben & Rossi durch die ungleiche Verkettungsweise der Atome, wie sie die folgenden Structurformeln ausdrücken:



Alle 4 Structurformeln entsprechen nach der in diesen Berichten immer consequent befolgten Schreibweise gemeinschaftlich der empirischen Formel = $C^8H^{20}O^2$ (indem man gegenwärtig alle Mal C^2 mit nur C, H^2 mit nur H und O^2 mit nur O auszudrücken beliebt), und die den Formeln untersetzten Siedepunkte weisen aus, dass sie vom primären Butyl-Alkohol an der Reihe nach so beträchtlich abnehmen, um schon durch sie die 4 Formen des Butyl-Alkohols sehr gut unterscheiden zu können.

Der *primäre* oder normale Butyl-Alkohol ist also erst jetzt dargestellt und nachgewiesen und hat daher auch keinen anderen Namen, wie die folgenden 3 Formen, welche dagegen je nach ihrem Ursprunge und je nach ihrer theoretischen Betrachtungsweise verschieden benannt worden sind. Er besitzt 0,8105 spec. Gewicht bei +20° und liefert, wie sowohl Saytzeff als auch Lieben & Rossi durch Verwandlung desselben in mehrere entscheidende Derivate erwiesen haben, nur primäre oder normale Producte, mithin auch bei der Oxydation einen Buttersäure-Aldehyd und aus diesem weiter eine Buttersäure von primärer oder normaler Beschaffenheit, worüber das Speciellere in der Abhandlung gesucht werden muss.

Der *secundäre* Butyl-Alkohol ist zuerst unter Gährungsproducten aufgefunden und daher Gährungs-Butylalkohol genannt worden. Mit ihm identisch ist der aus Pseudobutylen durch unterchlorige Säure künstlich dargestellte sogenannte *Isobutyl-Alkohol*, den man auch mit *Pseudopropylcarbinol* bezeichnet hat. Derselbe hat 0,8032 specif. Gewicht und erzeugt bei seiner Oxydation die sogenannte Isobuttersäure.

Der *tertiäre* Butyl-Alkohol wird auch *secundärer Butyl-Alkohol*, *Butylenhydrat* und *Methyläthylcarbinol* genannt. Derselbe ist zuerst von Luynes (Jahresb. für 1864 S. 202) und nachher von Wurtz künstlich hergestellt worden, und hat 0,85 spec. Gewicht bei 0°.

Der *quartiäre* Butyl-Alkohol, auch *tertiärer Butyl-Alkohol*, *Pseudobutyl-Alkohol* und *Trimethylcarbinol* genannt, ist von Buttlerow durch wechselseitige Einwirkung von Chloracetyl und Zinkmethyl künstlich erzeugt worden, und kann in Blättern krystallisirt erhalten werden.

Buttersäure = $C^8H^{14}O^3$. Von dieser Säure sind dagegen bis jetzt erst 2 iso- oder metamerische Formen festgestellt und characterisirt worden, die man *primäre* oder *normale Buttersäure* und *Isobuttersäure* nennt. Da nun aber eine nach der Formel $C^8H^{14}O^3$ zusammengesetzte Säure bei vielen Gelegenheiten künstlich erhalten und auch mehrfach natürlich erzeugt aufgefunden worden

ist, ohne sie immer auf ihre isomerische oder metamerische Natur zu prüfen, so hat Grünzweig (Ann. der Chem. u. Pharm. CLVIII, 117) die sehr verdienstliche Arbeit begonnen, diese Säure aus allen bisher angegebenen Quellen darzustellen und in jener Richtung vergleichend zu studiren, ohne aber dabei noch eine neue Modification zu erkennen, indem nach einer vorläufig kurzen Mittheilung identisch sind mit

Der *primären Buttersäure* die Säure, welche 1) in der Kuhbutter vorkommt, 2) bei der Buttersäure-Gährung (Jahresber. für 1844 S. 136) erzeugt wird, 3) bei der Oxydation des Coniins (Jahresb. für 1849 S. 150) entsteht, 4) bei der Oxydation des primären Butyl-Alkohols gebildet wird (was jedoch erst Lieben & Rossi nach dem vorhergehenden Artikel gezeigt haben und hinzufügen) und 5) ohnstreitig auch die Buttersäure, welche Rossi (vrgl. S. 372 den Artikel „Propyl-Alkohol") durch Kochen des Propylcyanürs mit Kalilauge erhalten hat. — Dagegen

Der *Isobuttersäure* die Säure, welche 1) durch Oxydation des secundären oder Gährungs-Butyl-Alkohols gebildet wird, und 2) welche im Johannisbrod (Jahresb. für 1846 S. 52) vorkommt (ob damit auch die Buttersäure zu verstehen ist, welche man bekanntlich aus dem Johannisbrod durch Gährung eben so einfach als reichlich hervorbringen kann, ist wohl wahrscheinlich, aber nicht bestimmt ausgesprochen worden). — Aus den

Tamarinden hat früher v. Gorup-Besanez (Jahresber. für 1849 S. 76) Buttersäure erhalten, aber Grünzweig konnte darin von flüchtigen Säuren nur Essigsäure nachweisen.

Grünzweig will diese Untersuchung noch fortsetzen und die Resultate derselben demnächst ausführlicher abhandeln.

Buttersaures Butyloxyd = $C^8H^{18}O + C^8H^{14}O^3$. Wie dieser Aether nach zwei neuen Methoden in seiner normalen Bedeutung bereitet werden kann, ist im Vorhergehenden mit den theoretischen Erörterungen schon besprochen worden, nämlich nach

Saytzeff S. 334 aus einer Mischung von 1 Atom Chlorbutyryl und 2 Atomen Buttersäurehydrat durch den Einfluss von Natriumamalgam. Und nach Pierre & Puchot S. 336 direct aus dem Butyl-Alkohol durch eine beschränkte Oxydation desselben:

Man bearbeitet 1080 Grammen Schwefelsäure, 3000 bis 3200 Grammen Wasser, 640 Grammen Butyl-Alkohol und 800 Grammen feines Pulver von Kalibichromat in völlig gleicher vorsichtiger Weise wie nachher beim propionsauren Propyloxyd S. 373 angegeben worden ist, indem man also die angeführten Mengen der Ingredienzen theilt und in 2 Kolben neben einander so behandelt, dass für das portionsweise Zusetzen des Kalibichromats 2 bis 2½ Stunde vergehen. Nach einer etwa halbstündigen Ruhe hat sich der Aether oben auf abgeschieden zu einer Schicht, welche von 100 Theilen des Butyl-Alkohols 87 bis 88 Theile beträgt und welche kleine Mengen von Buttersäure-Aldehyd und von noch unverändertem Butyl-Alkohol enthält, wovon man den Aether durch fractionirte Rectificationen befreit. Die Flüssigkeit, von der die

rohe Aetherschicht abgenommen worden ist, enthält ein wenig Buttersäure gelöst und scheidet, wenn man sie zum Destilliren erhitzt, auch eine kleine Schicht eines an Buttersäure-Aldehyd sehr reichen buttersauren Butyloxyds ab.

Das buttersaure Butyloxyd ist eine völlig klare und ungefärbte Flüssigkeit, welche sehr angenehm fruchtartig riecht, bei +149°,5 siedet und 0,872 specif. Gewicht bei 0°, aber 0,854 bei +20° hat.

Buttersaures Aethyloxyd. Ein von Burgemeister (Archiv der Pharmac. CXCVIII, 199) aus einer renommirten Fabrik bezogener *Buttersäure-Aether* zeigte sich bei genauer Prüfung sehr unrein. Die Hauptgewichtsmenge davon bestand aus etwa 2/3 Buttersäureäther und 1/3 Capronsäureäther. Bis zu +100° und etwas darüber destillirte ein Gemisch von Weingeist, Essigäther und Propionsäureäther davon ab, worauf von +118 bis 120° der Buttersäureäther und von +170 bis 175° der Propionsäureäther folgte. — Eine aus derselben Fabrik bezogene

Buttersäure stellte sich ebenfalls als ein Gemenge von 2/3 Buttersäure und 1/3 Capronsäure heraus.

5. *Allyl-Alkohol* = $C^6H^{12}O^2$. Im vorigen Jahresberichte S. 337 und 442 habe ich mitgetheilt, wie Tollens eine interessante Methode aufgefunden hat, diesen Alkohol aus Oxalsäure und Glycerin in beliebigen Mengen künstlich zu erzeugen, und wie er schon damals mehrere Verhältnisse desselben untersuchte und beschrieb. Derselbe hat nun (Ann. der Chemie und Pharm. CLVI, 129—164; CLVIII, 104 und CLIX, 92 u. 110) diesen Alkohol daraus in grösserer Menge dargestellt, die Versuche mit demselben weiter fortgesetzt und die erhaltenen Resultate mitgetheilt, von denen ich auch hier die folgenden vorlegen zu müssen glaube.

Zunächst hat er den reinen Allyl-Alkohol zur Aufklärung rein theoretischer Fragen nochmals auf sein spec. Gewicht und auf seinen Siedepunkt geprüft und beide Verhältnisse etwas anders befunden, wie das vorige Mal. Das *specifische Gewicht* fand er nämlich dieses Mal = 0,8709 bei 0°, 0,86045 bei +13° und 0,78832 bei +93°,5 (nahe beim Siedepunkte), während er es früher = 0,8478 bei +27° gefunden hatte. Den *Siedepunkt* fand er dieses Mal zwischen +96 und 97°, früher dagegen zwischen +90 und 92°.

Wird der reine Allyl-Alkohol mit Wasser vermischt, so fängt derselbe schon bei +89 bis 91° an abzudestilliren, worauf das Thermometer allmälig steigt, bis bei +100° nur noch reines Wasser übergeht.

Ueber die Verwandlung des Allyl-Alkohols in Haloidäther, wovon das Allyljodür und Allylbromür für die künstliche Erzeugung des *Senföls* mit Schwefelcyankalium oder Schwefelsilber und des *Knoblauchöls* mit Schwefelkalium ein besonderes practisches Interesse haben, ist das Wichtige schon im vorigen Jahresberichte S. 442 mitgetheilt worden.

In Verbindung mit Rinne versuchte dann Tollens, diesen Alkohol mit Kalibichromat und Schwefelsäure zu oxydiren, wo-

bei in Analogie mit allen anderen Alkoholen die demselben entsprechende

Acrylsäure = $HO + C^6H^6O^3$ hätte hervorgehen sollen, aber es bildete sich dabei keine nachweisbare Spur von dieser Säure. Durch dieselbe Oxydationsweise hat bekanntlich auch Claus aus dem Aldehyd des Allyl-Alkohols (Acrolein) keine Acrylsäure darzustellen vermocht.

Dagegen glückte (Zeitschrift für Chemie N. F. VII, 305) die Verwandlung des Allyl-Alkohols in Acrylsäure durch Verwandlung desselben in Allyl-Alkoholbromid = $C^6H^8Br^2$, Oxydiren desselben mit Chromsäure oder Salpetersäure zu Bibrompropionsäure = $C^6H^6Br^2O^3 + HO$ und Wegnahme des Broms daraus durch Zinkstaub, wobei sich acrylsaures Zinkoxyd erzeugte, aus dem die Acrylsäure mit Schwefelsäure abdestillirt werden konnte.

Endlich so ist es Tollens gelungen, den Allyl-Alkohol in Propyl-Alkohol überzuführen, worüber in dem folgenden Artikel das Weitere vorkommen wird.

Hübner & Müller (Ann. der Chemie und Pharmac. CLIX, 168—188) haben den Allyl-Alkohol in 2 metamerischen Modificationen dargestellt. Die *eine*, welche völlig mit dem von Tollens aus Glycerin mit Oxalsäure hervorgebrachten Allyl-Alkohol übereinstimmt, wird erhalten, wenn man Dichlorhydrin = $C^6H^{12}Cl^2O^2$ mit Natrium behandelt; es gibt dann einerseits 2 Atome Chlornatrium und 2H, und anderseits Natriumallylat = $C^6H^{10}NaO^2$, welches sich mit Wasser zu Natron und Allyl-Alkohol umsetzt.

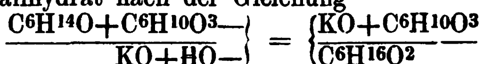
Die Herstellung des Dichlorhydrins aus Glycerin würde wohl keine erhebliche Schwierigkeiten und Kosten herbeiführen, aber wegen des dann nöthigen Natriums dürfte der Allyl-Alkohol, wenn er jemals officinell werden sollte, auf diesem Wege wohl nicht so vortheilhaft darzustellen seyn, wie aus Glycerin und Oxalsäure. Die Herstellung der *anderen* Modification ist noch umständlicher, daher das Speciellere darüber in der Abhandlung nachgelesen werden muss.

6. *Propyl Alkohol* = $C^6H^{16}O^2$. Der schon länger bekannte primäre oder normale Propyl-Alkohol ist von Tollens, wie vorhin schon beim Allyl-Alkohol erwähnt wurde, von Saytzeff (Journ. für pract. Chemie N. F. III, 80) und von Rossi (Annal. der Chemie und Pharmac. CLIX, 79) auf 3 verschiedenen Wegen künstlich dargestellt worden.

Tollens prüfte zunächst die Angabe von Linnemann (Jahresb. für 1863 S. 167), welcher durch nascirenden Wasserstoff aus Allyl-Alkohol = $C^6H^{12}O^2$, der sich nur um ein Minus von 4H unterscheidet, gleichzeitig beide metamerischen Formen des Propyl-Alkohols erhalten haben wollte. Aber gleichwie Erlenmeyer und Claus wollte es auch Tollens in keiner Weise glücken, die 4H im nascirenden Zustande, sey es mittelst Schwefelsäure und Zink oder mittelst Natriumamalgan und Wasser, in den Allyl-Alkohol einzuschieben und diesen dadurch in Propyl-Alkohol

zu verwandeln. Dagegen gelang diese Ueberführung und zwar zu dem primären Propyl-Alkohol, als er, wie schon im vorigen Jahresberichte S. 443 kurz angeführt wurde, den Allyl-Alkohol mit Kalihydrat längere Zeit auf +105° und schliesslich bis auf +155° erhitzte, natürlich unter Erzeugung verschiedener anderer Producte, wie Aethyl-Alkohol, Ameisensäure, Propionsäure etc., und unter steter Entwickelung von Wasserstoffgas, von dem also 4 Atome im nascirenden Zustande einen anderen nicht anderweitig zersetzten Theil des Allyl-Alkohols in den primären Propyl-Alkohol verwandelt hatten.

Saytzeff liess nach dem, S. 334 theoretisch dargestellten und durch die Ueberführung der Essigsäure in Aethyl-Alkohol speciell erörterten Verfahren das Natriumamalgam auf eine Mischung von 1 Atom Chlorpropionyl = $C^6H^{10}ClO^2$ und 2 Atomen Propionsäurehydrat ($1 = HO + C^6H^{10}O^3$) einwirken, und in ganz analoger Weise bekam er daraus zunächst Propionsäure-Aldehyd, dann aus diesem Propyl-Alkohol etc. etc., und als Endproduct ausser Chlornatrium propionsaures Propyloxyd = $C^6H^{14}O + C^6H^{10}O^3$, woraus dann durch Erhitzen mit Kalihydrat nach der Gleichung



$$\frac{C^6H^{14}O + C^6H^{10}O^3 - }{KO + HO - } \Big\} = \Big\{ \frac{KO + C^6H^{10}O^3}{C^6H^{16}O^2}$$

propionsaures Kali und abdestillirender primärer Propyl-Alkohol erhalten wurde.

Rossi ging dabei von dem sich nur durch ein Minus von C^2H^4 davon unterscheidenden Aethyl-Alkohol $= C^4H^{12}O^2$ aus, verwandelte denselben in bekannter Weise in Aethylcyanür = $C^4H^{10}Cy$, dieses wiederum nach Jahresb. für 1848 S. 123 durch Kochen mit Kalilauge in propionsaures Kali = $KO + C^6H^{10}O^3$, übertrug die Propionsäure daraus auf Kalk, vermischte den propionsauren Kalk mit ameisensaurem Kalk (vgl. S. 335 dieses Berichts) zu gleichen Atomen, unterwarf das Gemisch der trocknen Destillation, isolirte aus den Producten den erzeugten Propionsäure-Aldehyd $= C^6H^{12}O^2$ und führte diesen mit nascirendem Wasserstoff in Propyl-Alkohol $= C^6H^{16}O^2$ über.

Der nach allen 3 Methoden dargestellte Propyl-Alkohol besass alle von der primären oder normalen Form desselben bekannten Eigenschaften. Er war eine farblose Flüssigkeit, roch alkoholartig, schmeckte brennend, mischte sich mit Wasser nach allen Verhältnissen, hatte 0,823 specif. Gewicht bei 0°, siedete bei +96°, lieferte bei der Oxydation mit Kalibichromat und Schwefelsäure normale Propionsäure, und unter bekannten Umständen sowohl essigsaures Propyloxyd als auch Propylbromür, Propyljodür und Propylcyanür von bekannter Beschaffenheit. Das Propylcyanür (Butyronitril) = $C^6H^{14} + C^2N$ endlich gab beim Kochen mit Kalilauge unter Entwickelung von Ammoniak ein Kalisalz von einer

Buttersäure, welche sich der primären oder normalen Buttersäure vollkommen gleich verhielt.

Propionsaures Propyloxyd = $C^6H^{14}O + C^6H^{10}O^3$. Wie dieser Aether nach zwei neuen Methoden in seiner normalen Bedeutung

dargestellt werden kann, ist im Vorhergehenden mit den theoretischen Erklärungen bereits schon angegeben worden, nämlich nach

Saytzeff S. 334 aus einer Mischung von 1 Atom Chlorpropionyl und 2 Atomen Propionsäurehydrat durch den Einfluss von Natriumamalgam. Und nach

Pierre & Puchot S. 336 direct aus dem Propyl-Alkohol durch eine beschränkte Oxydation desselben:

Man verdünnt 1080 Grammen Schwefelsäure mit 3000 Grammen Wasser, theilt die völlig erkaltete Mischung in 2 gleiche Theile, giesst jede in einen Kolben, stellt beide Kolben neben einander in kaltes Wasser, welches während der ganzen Operation allemal dann erneuert werden muss, wenn es keine gute Abkühlung mehr bewirken kann, bringt zu der verdünnten Säure in jedem Kolben 245 Grammen Propyl-Alkohol und darauf in jeden derselben 370 Grammen sehr fein geriebenes Kalibichromat unter häufigen Umschütteln in so kleinen Portionen und in solchen Zwischenräumen, dass die letzte Portion erst nach 3 Stunden hinzugefügt wird. (Will man nur 245 Grammen Propyl-Alkohol bearbeiten, so ist es selbstverständlich, dass man nur 540 Grammen Schwefelsäure mit 1500 Grammen Wasser verdünnt, den Propyl-Alkohol und darauf 370 Grammen Kalibichromat zufügt, und dass dann die Operation in *einem* Kolben ausgeführt werden kann). Nach einer etwa halbstündigen Ruhe hat sich dann das propionsaure Propyloxyd oben auf der sauren Flüssigkeit abgesondert, man trennt es von derselben durch einen Scheidetrichter, worauf es von dem angewandten Propyl-Alkohol 75 bis 76 Procent beträgt, und befreit es von einem kleinen Gehalt an Propionsäure-Aldehyd und unverändertem Propyl-Alkohol durch eine fractionirte Rectification. Aus der sauren Flüssigkeit, von der der rohe Aether abgenommen worden ist, kann man noch eine erhebliche Menge von Propionsäure abdestilliren und diese dann anderweitig verwenden.

Das so erhaltene propionsaure Propyloxyd ist eine klare und farblose Flüssigkeit, welche angenehm und fruchtartig riecht, eigenthümlich piquant schmeckt, bei +124°,3 siedet, 0,8865 specif. Gewicht bei +20° hat, und überhaupt alle die Eigenschaften besitzt, welche ein von Pierre & Puchot zur Vergleichung aus 75 Grammen Propyl-Alkohol und 175 Grammen propionsaurem Kali mit 120 Grammen Schwefelsäure dargestelltes propionsaures Propyloxyd darbot.

7. *Phenyl-Alkohol* (Carbolsäure) = $C^{12}H^{12}O^{2}$. Für die künstliche Darstellung dieses Alkohols im absolut reinem Zustande sind einige neue Quellen entdeckt und S. 49 u. 324 d. Berichts nachgewiesen worden.

Church (The Chemical News 1871 p. 173) will gefunden haben dass, wenn man die beste Carbolsäure des Handels, z. B. die weisse krystallisirte aus der Fabrik von Calvert in Bradford bei Manchester, mit einer zu ihrer Lösung unzureichenden Menge von reinem Wasser (etwa 1 Pfund mit 20 Pfund Wasser, bei wel-

chem Verhältniss $^1/_6$ bis $^1/_8$ davon ungelöst bleibt) kräftig und wiederholt durch einander schüttelt, der ungelöst bleibende Theil alle fremden Beimischungen so in sich aufnimmt und concentrirt, dass die davon vollständig abgeklärte Flüssigkeit eine Lösung von chemisch reiner Carbolsäure in Wasser ist, und diese daraus erhalten werden kann, wenn man sie mittelst Filtration durch ein genässtes Filtrum von allen darin schwebenden Brenzöltröpfchen befreit und nun reines pulverisirtes Kochsalz bis zur Uebersättigung darin auflöst, wobei sie sich daraus abscheidet und dann oben auf in Gestalt eines gelblichen öligen Liquidums ansammelt, welches etwa 5 Procent Wasser enthält und entweder direct als reine Carbolsäure angewandt oder auch, wenn man will, durch Destillation über eine angemessene Menge von gebranntem Kalk, bei der man auffängt, was bis zu +185° übergeht, in wasserfreie und krystallisirende Carbolsäure verwandelt werden kann.

Die so rein dargestellte Carbolsäure hat bei gewöhnlicher Temperatur nur schwachen Geruch, der so an französisches Geraniumöl (wahrscheinlich aber wohl an das „Oleum Schoenanthi" — Jahresb. für 1866 S. 359) erinnert, dass man nach Church durch 3 bis 4 Tropfen davon auf 1 Unze den der Carbolsäure eignen Geruch noch weiter maskiren kann, durch welchen geringen Zusatz auch die krystallisirende Carbolsäure eine flüssige Form annimmt.

Diese *Reinigung* der käuflichen Carbolsäure ist allerdings sehr einfach, selbstverständlich aber auch mit einem beträchtlichen Verlust verbunden, theilt durch die Carbolsäure, welche von dem Wasser nicht aufgelöst wurde und alle fremden Beimischungen der käuflichen Säure angehäuft enthält, und theils durch die, welche in der Kochsalzflüssigkeit stecken bleibt. Inzwischen wird dieser Verlust auf ein Minimum reducirt, wenn man jenen ungelösten Theil zum Desinficiren von Aborten etc. verwendet, und aus der Kochsalzflüssigkeit den gelösten Theil durch wiederholte Destillation zur Abscheidung bringt und als reine Säure benutzt.

Hieraus scheint wohl zu folgen, dass auch die farblose und krystallisirende Carbolsäure von Calvert noch als kein chemisch reines Präparat für den inneren Gebrauch angesehen werden könnte, aber wahrscheinlich hat Church hier die Carbolsäure No. 2 von Calvert verstanden, von welcher weiter unten nach Hager die Rede seyn wird, indem sich die Carbolsäure No. 1 von Calvert sowohl nach Hamberg wie auch nach Hager als ein chemisch reines Präparat darstellt.

Hamberg (Berichte der deutsch. chem. Gesells. in Berlin IV, 751) erklärt nämlich die *Carbolic Acid* No. 1 von Calvert für rein und gibt folgende Eigenschaften davon an:

Sie bildet eine aus farblosen Nadeln bestehende Krystallmasse, riecht campherartig und nicht an Steinkohlentheer erinnernd, hat 1,066 specif. Gewicht, schmilzt bei +41 bis +42° und erstarrt darauf wieder bei +39°, siedet bei +180 bis 180°,5, löst sich in 15 Theilen Wasser von +16 bis 17°, und bei +40° in ihrem doppelten Volum Ammoniakliquor von 0,96 specif. Gewicht zu einer

klaren Flüssigkeit, die bei +17—18° milchig trübe wird. Im geschmolzenen Zustande hält sich die reine Carbolsäure in einem nur mit einen Uhrglase bedecten Becherglase 14 Tage und länger fast ganz unverändert.

Mit dieser reinen Carbolsäure verglich dann Hamberg die unter dem Namen *Acid. carbol. cryst. medic. purissimum* im Handel vorkommenden Carbolsäureproben, wie dieselben aus Fabriken in platten Flaschen, denen die Namen der Fabrikanten eingedruckt worden sind, abgegeben werden. Diese Proben waren allerdings auch ganz farblos und von hübschem Ansehen, rochen aber unangenehm, fingen bei +26° an zu schmelzen und waren schon bei +34 bis 35° ganz flüssig. Bei +175° destillirten davon einige Procente eines farblosen und dünnflüssigen Liquidums ab, welches sehr übel roch und bei +19° noch nicht erstarrte. Bei +180° bis 183° destillirte darauf ein anderer Theil ab, der sogleich erstarrte, und bei +189 bis 191° folgte wieder ein flüssig bleibender Theil, je nach dem zunehmenden Gehalt an Kresol (Kresyl-Alkohol — Jahresb. für 1869 S. 378), und die fremden Beimischungen schätzt Hamberg bis zu 20 Procent. Diese Proben lösten sich ferner noch nicht völlig in 20 Theilen Wasser und auch nicht in ihrer doppelten Volummenge Ammoniakliquor von 0,96 spec. Gew. In einem Becherglase nach der für die reine Carbolsäure angegebenen Weise der Luft ausgesetzt, waren sie nach 14 Tagen halbflüssig und ihre Schmelzpunkte auf +26 bis 28° gesunken (nicht auch gefärbt?)

Mit der reinen Carbolsäure und vergleichend mit den aus den genannten farblosen Handelsproben abgeschiedenen fremden Beimischungen hat Hamberg auch Versuche bei Thieren angestellt und gefunden, dass die reine Carbolsäure und das reine Kresol gerade nicht schädlich wirken, und dass die von der käuflichen Carbolsäure beobachteten sehr nachtheiligen und tödtlichen Wirkungen eigentlich nur den übrigen in derselben vorkommenden fremden und in erster Linie den unter +176° davon abdestillirenden übelriechenden Beimischungen zugeschrieben werden müssen (spielt dabei nicht das im vorigen Jahresberichte S. 464 angeführte *Acridin* eine wesentliche Rolle?).

Offenbar bezweckt man mit der Erzielung einer völlig chemisch reinen Carbolsäure eben so rühmlich wie arglos ein tadelfreies Präparat für den inneren Gebrauch, in der Zulässigkeit eines solchen scheint jedoch Ref. eine sehr wichtige Tagesfrage zu liegen. Sind nämlich, wie man nach vorstehenden Referaten annehmen muss, alle bisherigen Erfahrungen der Aerzte über die Wirkungen und die Anwendungsweise mit einer nicht ganz reinen Carbolsäure gemacht worden, und nehmen die fremden Beimischungen in derselben dabei einen so wesentlichen Antheil, so entsteht natürlich die Frage: dürfen wir die chemisch reine Carbolsäure so ohne Weiteres dispensiren und, wenn nicht, in wie weit muss sie dazu von fremden Beimischungen befreit seyn?

Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 329) ist ferner in Besitz authentischer Proben von den im Jahresberichte für 1869 S. 376 aufgeführten Carbolsäure-Präparaten aus der Fabrik von Calvert gekommen, und hat er dadurch Veranlassung genommen, dieselben in mehrfacher Beziehung abzuhandeln und dabei einige Resultate eigner Versuche und Ansichten einzuschieben. In der Einleitung spricht sich Hager über das der Carbolsäure beigelegte und so ausgedehnt verwerthete

Desinfections-Vermögen aus und ist dabei der Meinung, dass man im Allgemeinen davon einen zu hohen und zu weitgehenden Begriff aufgefasst zu haben scheine und sie deshalb anwende, wo sie gar nichts nützen könne, wovon der Grund offenbar darin liege, dass man bei der Carbolsäure nicht so, wie beim Chlor, übermangansauren Kali etc., prognosticiren könne, und alle ihre Wirkungen erst practisch ermittelt werden müssten, weil es wenig Körper gebe, auf welche sie wirklich chemisch verändernd wirke, und nach den bis jetzt festgestellten Erfahrungen scheint Hager die Bedeutung der Carbolsäure in dieser Beziehung im Wesentlichen auf ihrer mächtigen Feindschaft wieder alles vegetabilische und animalische Leben der kleinen Welt zu ruhen, in Folge dessen sie nicht allein diese kleinen Organismen tödte und deren Entstehung verhindere, sondern auch kräftig jede Art von Gährung, Fäulniss und Vermoderung mit einbegriffen, verzögere und ganz unterdrücke, weil diese Processe durch Vegetationen von Pilzen etc. bedingt würden, und glaubt er daher, dass man der Carbolsäure vielmehr eine *antiseptische* Wirkung beilegen müsse. Dagegen betrachtet Hager die Wirkung der Carbolsäure auf Ansteckungsstoffe (Pockenlymphe, syphilitischer Eiter, Catarrhschleim, Nasenschleim rotzkranker Pferde, Masern- und Scharlach-Miasma), deren Wesen nicht von lebenden Fermentkörpern abhänge und durch diese nicht fortgepflanzt werden könnten, wenigstens in der Verdünnung, wie man sie dagegen gewöhnlich anwende und wegen ihrer Schärfe und Giftigkeit (vgl. jedoch Hamberg im Vorhergehenden) auch nur anwenden könne, gleich Null und glaubt, dass diese Ansteckungsstoffe durch die Carbolsäure nur an ihrer Selbstzersetzung verhindert, mithin conservirt würden, abgesehen jedoch von den Fällen, wo der Giftträger solcher Ansteckungsstoffe entweder Albumin oder ein anderer Proteinstoff sey und man so viel Carbolsäure anwende, dass derselbe dadurch völlig coagulirt würde, womit Hager übrigens der Carbolsäure nicht alle Bedeutung absprechen will, wenn man sie zur Desinfection von Viehställen, Waggons etc. neben anderen Mitteln mit verwende, und erklärt er sie selbst für das beste Desinfectionsmittel bei der Cholera, wenn man ihre Aufgabe nicht durch eine zu starke Verdünnung verfehle. Am zweckmässigsten setzt man 100 Theilen Wasser oder einer anderen indifferenten oder auch desinficirend mitwirkenden Substanz $2^1/_2$ Theil Carbolsäure zu, zum Waschen der Hände, Kleider, Wäsche, des lebenden Körpers etc. genügt eine Lösung von 1 Theil Carbolsäure in 100 Theilen Wasser, aber für Aborte und überhaupt für Gegenstände,

durch welche eine weitere Verdünnung von selbst erfolgt, müssen mindestens 5 bis 10 Theile Carbolsäure auf 100 Theile Wasser oder andere indifferente, namentlich desinficirend mitwirkende Substanzen verwandt werden. Selbstverständlich betreffen diese Zusätze reine Carbolsäure und muss von den wasserhaltigen Sorten derselben des Handels so viel mehr genommen werden, als ihrem Gehalt an Wasser entspricht. Daher fügt Hager eine

Bestimmungsmethode hinzu, nach welcher man einfach die Carbolsäure in ihren käuflichen, Wasser etc. enthaltenden Formen, in ihren Lösungen mit Wasser und Alkohol und in ihren Verbindungen mit Basen quantitativ ermitteln kann. Diese Methode beruht im Allgemeinen auf der Mischbarkeit der Carbolsäure mit *Chloroform* nach allen Verhältnissen, Unlöslichkeit solcher Mischungen in Wasser, Verdunstenlassen der gesammelten Chloroform-Mischungen in der Kälte und Wägen der dabei zurückbleibenden Carbolsäure.

Bei den käuflichen Säuren hat man, wie leicht einzusehen, nicht einmal nöthig, die Chloroformlösung abzuscheiden und zu verdunsten, sondern man schüttelt gleiche Volumina davon und von Chloroform in einer 6 Millimeter weiten Röhre, die in 20 gleiche Theile graduirt ist, von denen die oberen 10 wiederum in 10tel getheilt sind, wiederholt durch einander, worauf sich das Wasser aus der Carbolsäure in der Ruhe oben auf der Lösung derselben in dem Chloroform absondert, dann dem Volumen nach abgelesen und nach diesem mit den specifischen Gewichten von Wasser und Carbolsäure äquilibrirend auf Gewichtsprocente berechnet werden kann.

Aus Lösungen in Wasser erhält man die Carbolsäure durch ein zwei- bis dreimaliges Ausschütteln mit einer angemessenen Menge von Chloroform völlig in dieser aufgelöst, so dass beim kalten Verdunsten der gesammelten 2 oder 3 Auszüge auf einem tarirten Schälchen die Carbolsäure zum Wägen zurückbleibt. Scheidet sich dabei die Chloroformlösung einmal nicht scharf von dem Wasser ab, so erfolgt die Scheidung gut durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Glaubersalz.

Enthält eine solche Lösung Alkohol oder ist dieselbe in Alkohol gemacht, so macht man dieselbe mit Kalilauge stark alkalisch, dunstet den Alkohol in gelinder Wärme weg, zersetzt die in der Flüssigkeit zurückbleibende Verbindung der Carbolsäure mit Kali durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure bis zur sauren Reaction, und nimmt nun erst jene 2—3 Ausschüttelungen mit dem Chloroform etc. vor.

Hat man Gemenge der Carbolsäure mit Kalk, Magnesia, Eisensalz etc., so behandelt man sie mit verdünnter Schwefelsäure, fügt hierauf $^1/_4$ Volum Alkohol zu, filtrirt das Ungelöste ab, macht das Filtrat mit Kalilauge stark alkalisch, dunstet den Alkohol wieder weg und verfährt weiter wie vorher. — Enthält der Rückstand auch Kohle, so muss man ihn noch mit $2^1/_2$ procentiger

Kalilauge digerirend ausziehen und diesen Auszug jener alkalisch gemachten Flüssigkeit zufügen etc.

Zur Bestimmung der Carbolsäure in Seifen schmilzt man z. B. 20 Grammen derselben in einem Kolben mit einer Mischung von 4 Grammen concentrirter Schwefelsäure und 96 Grammen Wasser auf einem Wasserbade zusammen, schüttelt zur völligen Zersetzung öfter durch einander, stellt ruhig, nimmt die oben auf abgesonderte Fettschicht weg, filtrirt wenn nöthig, schüttelt nun die Carbolsäure mit Chloroform aus etc. (vgl. weiter unten Leube's Bestimmungsmethode). Hieran reihen sich die

Kennzeichen und *Reactionen* der Carbolsäure, welche Hager zur Erkennung und Constatirung derselben mit Eisenchlorid, Salpetersäure und Chlor vorführt, und welche übrigens schon so bekannt sind, dass es sich hier nur noch um die von Hager dabei empfohlenen Regeln handelt, zumal man es meist nicht mit reiner Carbolsäure zu thun hat, für die sie aufgestellt worden sind.

Ist eine auf Carbolsäure zu prüfende Flüssigkeit alkalisch, so macht man sie mit verdünnter Schwefelsäure neutral, ist sie sauer, so macht man sie mit Natronbicarbonat schwach alkalisch, und scheidet sich dabei Carbolsäure als eine ölige Schicht ab, so nimmt man diese mit Löschpapier oder Aether oder in sonst geeigneter Weise ab. Ist dieselbe durch Brandharze etc. sehr dunkel gefärbt, so kann man die Carbolsäure durch wiederholtes Schütteln und Stehenlassen mit Wasser von +20 bis 22° daraus in Lösung bringen, welche dann von den ungelösten Stoffen abgeschieden sogleich für die Reactionen anwendbar ist.

a. Versetzt man 1 oder 2 Volumen dieses Carbolsäure-haltigen Wassers mit 1 Volum einer Mischung von 5 Grammen Wasser und 2 Tropfen der officinellen Eisenchloridlösung, so färbt sich das Gemisch schön blau, es behält diese Färbung wenigstens 1/2 Stunde lang (wodurch sie sich von der mit Morphin unterscheidet), sie wird aber beim Kochen trübe und caffeebraun (wodurch sie sich von der mit Gerbsäure unterscheidet). — Schüttelt man jenes schön blaue Gemisch mit Benzin oder Chloroform tüchtig durch einander, so färben sich dieselben nur gelb, während das Gemisch blau bleibt. — Vermischt man eine mit Weingeist stark verdünnte Eisenchloridlösung mit dem Carbolsäure-haltigen Wasser zu gleichen Volum, so erhält man ein blaues Gemisch, welches beim Erhitzen zwar braun wird, aber klar bleibt.

b. Vermischt man 2 Volumen des Carbolsäure-haltigen Wassers mit 1 Volum einer 25 procentigen Salpetersäure und kocht, so färbt es sich braunroth, unter dem Dunkel- und Braunrothwerden erzeugt sich Pikrinsalpetersäure, und man kann dann diese Säure mit Benzin schüttelnd ausziehen, indem es sich damit gelb färbt und die Pikrinsalpetersäure dann beim Verdunsten zurücklässt.

c. Leitet man das aus Chlor und niederen Säurestufen von Chlor gemengte Gas, wie es sich aus chlorsaurem Kali mit Salzsäure entwickelt, in ein Carbolsäure-haltiges Wasser, so färbt sich dasselbe dunkelgelb, es wird dann trübe und setzt das farblose

Trichlorphenol in schweren Tropfen ab, welche dann krystallinisch erstarren.

Im Uebrigen erklärt Hager auch den Geruch und Geschmack für anwendbare Reagentien auf Carbolsäure.

Schliesslich bespricht Hager noch die Carbolsäure-Formen und Präparate aus der Fabrik von Calvert etC., erklärt sie nach seinen Prüfungen für vortrefflich und bemerkt, dass jene Fakrik einen so grossen Umfang habe, um alle Welttheile damit versorgen zu können.

Die Carbolsäure No. 1 der Calvert'schen Fabrik ist nur zum inneren Gebrauch bestimmt. Man setzt sie in den Handel in Flaschen von weissem Glas mit dem Namen ihres Fabrikanten und Aufschriften in goldenen Buchstaben, und deren Inhalt 1, 4, 8 und 16 Unzen beträgt, der Reihe nach für einen Preis von 2, 4, 6½ und 9½ Franken. Diese Säure fand Hager völlig farblos, krystallisirt, bei +41° schmelzend, in 20 Theilen Wasser löslich, fast ohne Geruch und Geschmack, überhaupt vollkommen rein und frei von Kresyl-Alkohol und anderen Phenolen, welche schwerer in Wasser löslich sind und sich daher in der Carbolsäure schon kundgeben, wenn dieselbe mehr als 20 Theile Wasser zur Lösung bedarf.

Die Carbolsäure No. 2, zum äusseren Gebrauch, ist auch ganz farblos, enthält aber nach Hager's Prüfung noch 2,6 Procent Wasser und eine Spur Kresyl-Alkohol. Sie schmilzt daher schon bei +34° und löst sich erst in 25 Theilen Wasser. Sie wird in Glasflaschen von 1, 4, 8 und 16 Unzen Inhalt zu entsprechend 1¼, 2½, 4 und 6½ Franken in den Handel gesetzt. Auf den Gläsern ist die Firma der Fabrik abgeformt, und ausserdem zeigen dieselben Etiquett-Aufschriften mit schwarzen Buchstaben.

Die Carbolsäure No. 3, hauptsächlich zu Desinfectionen bestimmt, enthällt 5,5 Proc. Wasser und sowohl Kresyl-Alkohol als auch noch andere schwerere Phenole, daher sie sich erst in 40 bis 50 Theilen Wasser auflöst, und schon bei +27° schmilzt. (Die Farbe derselben ist nicht angegeben worden, aber darüber und über die Sorte No. 4 welche Hager nicht specieller erwähnt, hat uns schon Grenser — Jahresb. für 1869 S. 376 — etwas mitgetheilt). Für Flaschen mit 16 Unzen dieser Säure werden nur 4 Franken bezahlt.

Die Carbolsäure No. 5 ausschliesslich zu Desinfectionen massenhaft gebräuchlich, ist durch Wasser etc. ganz flüssig (vgl. Grenser's Angaben darüber am angef. O.). Hager führt nur ausführlich die Gebrauchsweise derselben an. Flaschen mit 8 und 16 Unzen dieser Säure kosten 1½ und 2½ Franken, en gros der Liter 2 Franken.

Von *Carbolsäure-Seifen* liefert die Fabrik von Calvert mehrere Sorten. Eine derselben, welche durchsichtig und roth gefärbt ist, 20 Proc. reiner Carbolsäure enthält und bei Hautkrankheiten anzuwenden bestimmt ist, darf nur auf ärztliche Verordnung ge-

braucht werden. Ueber die übrigen, namentlich Toiletteseifen geben die Etiquetten specielle Gebrauchanweisungen.

Das *carbolisirte Pulver* der Fabrik von Calvert, zu Desinfectionen bestimmt, enthält 15 Proc. Carbolsäure und als Vehikel eine unschädliche, unauflösliche und unzerstörbare Substanz, nach Hager Thonerde (wahrscheinlich wohl nur Thon). Es wird in Schachteln mit 1/2, 1 und 2 Pfund des Pulvers für entsprechend 3/4, 1 1/2 und 2 1/2 Franken verkauft.

Leube (Wittstein's Vierteljahresschrift XX, 574) hat ferner eine Bestimmungsweise der wahren Carbolsäure in käuflichen Sorten von derselben angegeben, welche auf der Beurtheilung der ungleichen Intensität der blauen Färbung durch Eisenchlorid bei einer vergleichenden Prüfung mit reiner Carbolsäure unter gleichen Umständen beruht.

Man bereitet *einerseits* eine Lösung von 1 Theil reinem Eisenchlorid in 9 Theilen Wasser und *anderseits* 4 Lösungen von *reiner* Carbolsäure in Wasser, welche für allemal 10 Grammen Wasser 0,25, 0,2, 0,15 und 0,10 Grammen Carbolsäure enthalten, stellt diese 4 ungleich starken Lösungen in gleichen Gläsern neben einander, fügt zu jeder derselben 10 Tropfen des genannten Eisenchlorids und beobachtet die verschiedene Intensität der blauen Färbung (welche natürlich um so dunkler ist, je grösser der Gehalt an Carbolsäure). Dieses Versetzen mit der Eisenchloridlösung darf aber nicht eher geschehen, als bis auch die Lösung von der zu prüfenden Carbolsäure zu derselben Versetzung mit Eisenchlorid fertig vorliegt, um sie dann mit dieser vergleichend machen und nach der Intensität den Gehalt an Carbolsäure annähernd quantitativ abschätzen zu können.

Die Lösung der zu prüfenden rohen Carbolsäure wird auf die Weise hergestellt, dass man 5 Grammen von derselben mit 100 Grammen Wasser wiederholt tüchtig durchschüttelt, dann den sich absondernden Theer entfernt, von der klaren Lösung 10 Cub.-Centimeter abmisst (welche nun 0,5 Grammen der rohen Carbolsäure entsprechen), 10 Tropfen der obigen Eisenchloridlösung zufügt und die Intensität der blauen Färbung mit den 4 normalen Proben vergleicht und danach den Gehalt an Carbolsäure abschätzt.

Bei einigen Proben des Handels trat die blaue Färbung gar nicht ein, und glaubt Leube annehmen zu können, dass sie gar keine Carbolsäure enthielten.

Da aber diese Prüfungsweise kaum einfacher ist wie die von Hager, und da sie offenbar kein so genaues Resultat wie die von Hager geben kann, so dürfte die Methode von Hager wohl vorgezogen werden müssen, um so mehr, als diese auf alle Präparate von der Carbolsäure angewandt werden kann.

Landolt (Berichte der deutsch. chem. Ges. zu Berlin VI, 770) hat im *Bromwasser* ein so empfindliches und sicheres Reagens auf Phenyl-Alkohol nachgewiesen, dass es die Reaction mit Eisenchlorid übertrifft, zumal die blauviolette Färbung durch dasselbe von

geringen Mengen freier Säuren und durch neutrale Salze von Alkalien verhindert wird.

Eine Lösung von Brom in Wasser erzeugt nämlich mit dem Phenyl-Alkohol das sogenannte *Tribromphenol* = $C^{12}H^6Br^3O^2$, welches sich wegen seiner Unlöslichkeit noch als ein gelblichweisser Niederschlag abscheidet, selbst wenn 1 Theil Phenyl-Alkohol in 2800 Theilen Wasser aufgelöst worden ist, während unter günstigen Umständen die Eisenchloridreaction ihre Grenze bei 2100 Theilen Wasser hat.

Das Tribromphenol löst sich übrigens sowohl in Alkalien als auch in Säuren, und müssen daher die mit Bromwasser zu prüfenden Flüssigkeiten völlig neutralisirt worden seyn.

Will man den gelblichweissen Niederschlag noch weiter prüfen, ob er wirklich Tribromphenol ist, so erwärmt man ihn mit Wasser und etwas Natriumamalgam und setzt darauf etwas Schwefelsäure zu, worauf sich der regenerirte Phenyl-Alkohol in kleinen Tröpfchen abscheidet und schon durch den Geruch erkannt werden kann.

Will man ferner ein Brunnenwasser auf höchst geringe Mengen von Phenyl-Alkohol prüfen, wie sie z. B. durch Gaswasser hineingekommen seyn können, so wird eine grössere Menge des Wassers mit Schwefelsäure schwach angesäuert der Destillation unterworfen und die dabei zuerst übergehenden Wasserportionen mit dem Bromwasser versetzt etc.

Auf das Jahr 1869—1870 war auch für Apotheker-Lehrlinge die folgende Preisfrage:

„Beschreibung und Prüfung auf Reinheit der im Handel vorkommenden Sorten von *Carbolsäure* und *Kreosot*, nebst Angabe des specifischen Gewichts und ihrer Löslichkeit, namentlich in Wasser und Weingeist".

gestellt worden und erstattet Ludwig (Archiv der Pharmacie CXCV, 237—271 und CXCVI, 46—87) einen ganz speciellen Bericht über die Leistungen in 8 darüber eingegangenen Arbeiten von Ottmann, Brauel, Wirz, Brückner, Lenz, Griese, Meyer und einem wegen zu geringer Leistungen nicht Genannten, wovon der erste den *ersten*, die beiden folgenden den *zweiten*, die beiden darauf weiter folgenden den *dritten* Preis und die beiden vorletzten eine ehrende Anerkennung erhalten haben.

Alle haben den Phenyl-Alkohol und das Kreosot nicht selbst dargestellt, um dann damit unsere wissenschaftlich chemischen Kenntnisse derselben zu erweitern, wie solches auch weder gefordert war noch von Lehrlingen zu erwarten stand, sondern beide Präparate aus den anerkannt besten Quellen (namentlich von Merck, Trommsdorff, Imhof & Stahl, Rump & Lehners, Gehe et C., Brückner, Lampe et C. etc.) in den verschiedenen (im Handel unter wohlbekannten Namen vorkommenden) Sorten entnommen und dann damit die der Aufgabe entsprechenden Prüfungen vorgenommen, aus deren mitgetheilten Ergebnissen deutlich hervorgeht, dass einige der Proben ihrem Namen richtig entsprachen, andere aber nur theilweise oder gar nicht das waren, wofür

man sie gekauft hatte. Nach dem, was ich über diese beiden Präparate in den letzteren Jahresberichten, namentlich noch in dem für 1869 S. 383 und im Vorhergehenden mitgetheilt habe, werde ich hier über diese Arbeiten nur kurz und combinirt referiren.

Von den 8 Preisbewerbern glaubt nur Meyer den Phenyl-Alkohol und das Kreosot für einerlei Dinge erklären zu müssen, während alle übrigen sie, wenn auch nicht durchgängig bestimmt ausgesprochen, als wesentlich verschiedene Körper betrachten, worüber bekanntlich auch alle Zweifel bereits beseitigt worden sind.

Von den zur Unterscheidung und Prüfung beider Präparate für die Praxis wichtigen neuen oder weniger beachteten und weniger genau beschriebenen Verhältnissen und Reactionen hebe ich hier die folgenden hervor:

Der *Phenyl-Alkohol* ist in Schwefelkohlenstoff ganz unlöslich, das *Kreosot* dagegen darin völlig löslich.

Der *Phenyl-Alkohol* erzeugt beim Schütteln mit einer gleichen Menge von Collodium eine gelatinöse Masse, während das *Kreosot* sich damit klar vermischen lässt.

Der *Phenyl-Alkohol* ist in verdünnter Essigsäure leicht löslich, während das *Kreosot* davon kaum aufgenommen wird.

Der *Phenyl-Alkohol* krystallisirt, wenn rein, vollständig, während das *Kreosot* auch bei starker Abkühlung flüssig bleibt.

Der *Phenyl-Alkohol* löst sich leicht in Kalilauge und aus der Lösung erhält man leicht Krystalle von sogenanntem carbolsauren Kali, während das *Kreosot* sich auch wohl leicht in Kalilauge löst, aber bekanntlich nur schwierig eine krystallisirte Verbindung liefert.

Der *Phenyl-Alkohol* löst sich völlig und erheblich in Ammoniakliquor, während das *Kreosot* kaum etwas davon gelöst wird.

Der *Phenyl-Alkohol* bildet mit Eisenchloridliquor eine intensiv violette Mischung, während das *Kreosot* damit ein klares bräunliches und rasch dunkler werdendes Gemisch erzeugt.

Löst man beide Präparate in Wasser und versetzt man die Lösung derselben mit Eisenchloridliquor, so färbt dieser die von *Phenyl-Alkohol* sehr dauerhaft violettblau, dagegen die von *Kreosot* zwar auch schön blau, aber so rasch in Gelbbraun übergehend, dass die vorhergehende blaue Färbung nur bei einer sehr genauen Beobachtung zu erkennen ist und daher meist auch gar nicht bemerkt wurde.

Vom Alkohol, Aether, Chloroform, Glycerin und Oelen wurde sowohl der Phenyl-Alkohol als auch das Kreosot sehr leicht aufgelöst und selbst nach allen Verhältnissen damit mischbar befunden.

Alle Proben von beiden Präparaten, welche in diesen Eigenschaften sich völlig oder doch nahezu so verhielten, wie für dieselben im reinen und ungemengten Zustande bereits von chemischer Seite her festgestellt worden ist, zeigten dem entsprechend auch völlig oder nahezu sowohl a) das normale *specifische Gewicht* (für Kreosot = 1,037 und für den Phenyl-Alkohol = 1,065) und b) den normalen *Siedepunkt* (für Kreosot = +203° und für den Phenyl-Alkohol = +187°), als auch c) den normalen *Schmelzpunkt*

des letzteren = +34° und d) die normale *Löslichkeit* in Wasser: Kreosot in 80 und Phenyl-Alkohol in 65—70 (? — S. 375 u. 380) Theilen. Die übrigen Proben wichen je nach dem Gehalt an fremden Stoffen, je nach der Substitution oder partiellen Vermischung beider für und mit einander etc. natürlich mehr oder weniger davon ab.

Creuse (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 10) hat ferner für die Bereitung der dem Phenyl-Alkohol angehörigen *Sulfocarbolsäure* zur Herstellung der davon officinell gewordenen Salze ein Verfahren ermittelt und angegeben, nach welchem jedoch ein Product erhalten wird, welches weder die schon lange festgestellte und überall für die medicinische Anwendung verstandene Sulfocarbolsäure = $(C^{12}H^{10}O+\ddot{S})+\dot{H}\ddot{S}$, noch die im Jahresberichte für 1867 S. 339 als neu aufgeführte *Disulfocarbolsäure* = $(C^{12}H^{8}+2\ddot{S})+2\dot{H}\ddot{S}$, sondern entweder nur ein Gemisch der beiden Säuren zu ungefähr gleichen Atomen oder ein neues mitten zwischen denselben stehendes Reactionsproduct seyn kann, und welches wir daher zu einer medicinischen Verwendung entschieden beanstanden müssen, ungeachtet Creuse dasselbe für die wahre und allein nur existirende Sulfocarbolsäure erklärt, und zwar gestützt auf Resultate, welche sich aus seinen Versuchen im Folgenden ergaben.

Bekanntlich besteht die Erzeugung der officinellen Sulfocarbolsäure namentlich nach Hager und Schacht (Jahresbericht für 1870 S. 301) ganz einfach darin, dass man allemal 1 Atom Phenyl-Alkohol mit etwas mehr als 2 Atomen $\dot{H}\ddot{S}$ vermischt und zur völligen Verwandlung noch einige Tage lang ruhig stehen lässt oder statt dessen auch wohl eine kurze Zeit lang erwärmt. Als derselbe nun so 1 Atom Phenyl-Alkohol der Reihe nach mit 1, 2, 3, 4 etc. Atomen von einer Schwefelsäure, welche 79 Proc. wasserfreie Säure enthielt, behandelte und die Producte der Reihe nach in der Art untersuchte, dass er sie mit Wasser verdünnte, durch kohlensauren Baryt sättigte, den überschüssigen kohlensauren und den erzeugten schwefelsauren Baryt abfiltrirte und den in Lösung gegangenen Baryt bestimmte, fand er, dass die aufgelöste Quantität von Baryt in dem Masse zugenommen hatte, als die Menge der Schwefelsäure über 2 Atome hinaus allmälig vergrössert worden war, dass aber die Quantität des aufgelösten Baryts sich nicht weiter mehr vergrösserte, nachdem er Atom Phenyl-Alkohol mit 6 Atomen Schwefelsäure in der erwähnten Art behandelt hatte, und dass auch alsdann erst der Geruch nach Phenyl-Alkohol völlig verschwunden war. Nach diesen beiden Resultaten folgert Creuse nun, dass die Reaction zwischen Phenyl-Alkohol und Schwefelsäure erst dann als vollzogen angesehen werden müsse, wenn man allemal 1 Atom Phenyl-Alkohol mit 6 Atomen Schwefelsäure in genannter Weise behandelt habe, und dass also erst alsdann die Bildung der wahren Sulfocarbolsäure in der Mischung als ganz vollendet betrachtet werden könne.

Um nun die Zusammensetzung der vermeintlich wahren Sulfocarbolsäure kennen zu lernen, sättigte er das aus 1 Atom Phenyl-

Alkohol und 6 Atomen Schwefelsäure in genannter Weise erzielte Product nach dem Verdünnen mit Wasser durch kohlensauren Baryt, berechnete nach dem sich dabei erzeugenden schwefelsauren Baryt die Menge der Schwefelsäure, welche mit dem 1 Atom Phenyl-Alkohol zu der Sulfocarbolsäure in Verbindung getreten war, und nach dem Mehrverbrauch an kohlensauren Baryt die mit der Sulfocarbolsäure zu einem löslichen Salz verbundene Quantität von Baryt. Auf diesem Wege stellte es sich dann heraus, dass die erzeugte Säure aus 1 Atom Phenyl-Alkohol und 3 Atomen Schwefelsäure entstanden war und zur Sättigung $1^1/_2$ Atom Baryt aufgenommen hatte, in Folge dessen 2 Atome der Säure zur Bildung von neutralen Salzen 3 Atome von basischen Oxyden beanspruchen, und wenn daher die lange bekannte Sulfocarbolsäure mit 1 und die Disulfocarbolsäure mit 2 Atomen basischer Oxyde neutrale Salze erzeugt, so ist es klar, dass Creuse's Säure ein intermediäres Erzeugniss zwischen beiden Säuren oder, wie wahrscheinlicher, ein Gemisch derselben zu gleichen Atomen seyn muss und daher von uns nicht verwandt werden darf.

Die analytischen Resultate hatten mithin ergeben, dass bei der Behandlung von 1 Atom Phenyl-Alkohol mit 6 Atomen Schwefelsäure gerade die Hälfte dieser Säure von dem Alkohol gebunden, die andere Hälfte dagegen in der Mischung unverändert geblieben war, und darauf gründet Creuse eine einfache Bereitungsweise seiner neuen Säure in der Art, dass er das aus 188 Theilen (= 1 Atom) Phenyl-Alkohol und genau 607 Theilen (= 6 Atomen) Schwefelsäure von 79 Proc. wasserfreier Säure regelrecht behandelte Product mit der 8fachen Menge Wasser verdünnt, nun mit 636 Theilen (= 3 Atomen) kohlensaurem Baryt sättigt und filtrirt. Hat man nun richtige Materialien angewandt und richtig gewogen, so enthält das Filtrat nur die freie neue oder gemengte Säure, aber weder Baryt noch unveränderte Schwefelsäure, wovon der erstere durch Schwefelsäure und die letztere durch salpetersauren Baryt leicht darin erkannt werden könnte. Zeigt sie sich nicht frei davon, so muss man nachträglich den Baryt sehr genau mit Schwefelsäure oder die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt ausscheiden. Beide Fehler können jedoch, wie leicht einzusehen, nicht gleichzeitig stattfinden (dieses Verfahren kann wohl auch bei der officinellen Sulfocarbolsäure vortheilhaft angewandt werden, indem man nicht einsieht, warum dabei auch die gesammte Sulfocarbolsäure mit kohlensaurem Baryt gesättigt werden soll).

Die von Creuse dargestellte neue oder gemengte Säure ist farblos, geruchlos und nach allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Sie scheint keine antiseptischen Wirkungen zu besitzen, indem ihre Lösung in Wasser bei warmer Witterung schon innerhalb 48 Stunden schimmlig wird. Beim Erhitzen mit Salpetersäure erzeugt sie Pikrinsalpetersäure, Schwefelsäure etc. Durch Sättigen mit kohlensaurem Natron oder mit kohlensaurem Zinkoxyd und Verdunsten bereitet Creuse die Salze seiner Säure von Natron und von Zinkoxyd.

Das *Natronsalz* krystallisirt leicht, ist farblos und geruchlos, weder verwitternd noch zerfliesslich, schmeckt schwach bitter und salzig, aber nicht scharf, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, und gar nicht in Aether.

Das *Zinksalz* krystallisirt ebenfalls leicht in platten Prismen, ist farblos und geruchlos, schmeckt ähnlich wie Zinkvitriol, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol.

Beide Salze färben sich leicht, besonders im Sonnenlicht, röthlich und werden durch Salpetersäure in schwefelsaure Salze, Pikrinsalpetersäure etc. verwandelt. Beide dürfen mit Barytsalz keine Schwefelsäure ausweisen. Ihre Lösung entwickelt allmälig Schimmel, besonders bei warmer Witterung, und wenn daher beide Salze auch nicht antiseptisch wirken, so besitzen sie doch in sofern eine beachtenswerthe Eigenschaft, dass sie so langsam Carbolsäure ausscheiden, dass dieselbe keine ätzende Wirkung hervorbringen kann.

Ob die neue oder gemengte Säure und ihre Salze einmal unter die Heilmittel aufgenommen werden dürften, bleibt noch dahin gestellt.

Im Jahresberichte für 1861 S. 202 endlich ist mitgetheilt worden, dass Kolbe & Schmitt durch Erhitzen des Phenyl-Alkohols (damals „Kreosot“ genannt und dafür genommen) mit Schwefelsäure und Oxalsäure ausser Phenyloxydschwefelsäure einen rothen Körper bekamen und diesen *Kreosotroth* nannten. Dieses Farbstoffs hat sich, wie wir nun von Dale & Schorlemmer (Berichte der deutsch. chem. Ges. zu Berlin IV, 574) erfahren, bereits die Industrie bemächtigt und wird derselbe fabrikmässig bereitet und unter dem Namen

Aurin und *gelbes Corallin* in den Handel gebracht, aber nicht rein. Aus diesem Handelsproduct haben sie den Aurin völlig rein und zwar dadurch isolirt, dass sie dasselbe in Essigsäure auflösten, woraus er dann krystallisirte, entweder in prachtvollen und diamantglänzenden chromrothen Nadeln oder in kleinen dunkelrothen Nadeln mit stahlblauem Flächenschimmer, zuweilen auch gleichzeitig in beiden Formen, welche sich nur um den Gehalt an Krystallwasser unterscheiden, indem die rothen Krystalle = $C^{48}H^{36}O^{16} + 4HO$ und die stahlblauen Krystalle = $C^{48}H^{36}O^{16} + 5HO$ zusammengesetzt befunden wurden, welche Wasseratome bei +160° daraus weggehen. Diese Formeln weichen von der ihrer Vorgänger sehr ab.

Bei dem Entfernen des Krystallwassers bei +160° nimmt das Aurin einen lebhaft grünen Metallglanz an, in noch höherer Temperatur schmilzt es und erstarrt dann zu einer amorphen Masse. Werden die rothen Krystalle längere Zeit mit weniger Eisessig gekocht, als zu ihrer Lösung erforderlich ist, so verlieren sie ebenfalls das Wasser und werden lebhaft grünlich blau. Er löst sich in Alkalien mit rother Farbe, und wird die Lösung mit Zink erwärmt, so entfärbt sie sich, und Säuren bringen dann darin einen weissen krystallinischen Niederschlag hervor, der sich in Essigsäure löst und daraus in gelblichen, durchsichtigen derben Prismen wieder anschiesst, welche wasserfrei und nach der Formel $C^{48}H^{40}O^{8}$

zusammengesetzt sind. Der Aurin hat dabei also 4H aufgenommen und dafür 8O verloren. Die Untersuchung soll noch fortgesetzt werden.

Camphyl-Alkohol = $C^{20}H^{36}O^{2}$. Bekanntlich ist es sehr schwer, den Aldehyd dieses Alkohol, den gewöhnlichen

Campher = $C^{20}H^{32}O^{2}$ so fein zu zerreiben, wie es zu seiner innigen Vermischung mit anderen Pulvern etc. wünschenswerth ist, und dass er nicht wieder cohärirt oder wie man sagt krystallisirt, wie solches nach dem Zerreiben mit Alkohol wohl bekannt. Rother (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 1099) hat nun alle Vorschläge dazu geprüft, aber ohne genügenden Erfolg, dagegen bei seinen eignen Versuchen darüber in dem Ricinusöl ein ausgezeichnetes Mittel dazu gefunden, indem dasselbe das Cohäriren der kleinsten Partikelchen zu grösseren gründlich und dauernd verhindert. Man reibt nämlich den Campher, wie gewöhnlich mit Alkohol, fein unter Zusatz von 1 Theil oder etwas weniger Ricinusöl auf 30 Theile Campher, und er bleibt dann beim Wegdunsten des Alkohols und beim Aufbewahren ein feines Pulver.

Bei der Oxydation dieses Camphers mit Salpetersäure zu Camphersäure und Camphresinsäure hat Kachler (Bericht der deutsch. chem. Gesells. zu Berlin IV, 380) zwei neue Körper als Nebenproducte erhalten, nämlich eine in perlglänzenden Schuppen krystallisirende Säure und eine Verbindung dieses Aldehyds mit Salpetersäure zu gleichen Atomen, einen

Salpetersauren Camphylsäure-Aldehyd = $C^{20}H^{32}O^{2} + NO^{5}$. Bei einer von ihm unternommenen grösseren Arbeit über bekannte und neue Derivate von dem Laurus-Campher war es Kachler nämlich aufgefallen, dass bei der Oxydation desselben mit Salpetersäure verhältnissmässig nur wenig Camphersäure und Camphresinsäure erhalten werden, so dass entweder ein Theil des Camphers dabei unverändert abdunsten oder in noch andere Derivate übergehen musste. Er nahm daher die Oxydation mit einer Salpetersäure von 1,37 spec. Gewicht in einer Retorte mit gut abgekühlter Vorlage vor, in welcher letzteren sich dann 2 übereinander geschichtete Flüssigkeiten condensirteu, eine blaugrün gefärbte wässrige Salpetersäure und darüber schwimmend eine gelbgrünliche Flüssigkeit, von der der Campher bis zu 20 Proc. geben kann, wenn man dieselbe öfter abnimmt und die blaugrüne Säure immer wieder in die Retorte zurückgiesst, wogegen sich im gleichen Verhältniss die Camphersäure im Rückstande vermindert.

Die gesammelte gelbgrünliche Flüssigkeit ist nun der salpetersaure Camphylsäure-Aldehyd, dessen Farbe aber von Säurestufen des Stickstoffs herrührt, die man leicht daraus entfernen kann, wenn ein Strom von trockner Kohlensäure oder Luft dadurch strömen gelassen wird. Die Verbindung ist dann ölig flüssig, völlig farblos, campherartig und etwas säuerlich riechend. Von Alkohol und Aether wird sie unverändert aufgelöst, aber durch Wasser wird sie augenblicklich unter Abscheidung von unverändertem Cam-

pher zersetzt, so wie auch alle übrigen Körper, welche die Salpetersäure binden können, den Campher unverändert daraus abscheiden. Mit festem kohlensaurem Kali kann sie jedoch kalt geschüttelt werden, ohne sich zu verändern. Beim Destilliren geht anfangs etwas unverändert über, aber bald darauf tritt Zersetznng ein mit Entwickelung von rothen Dämpfen.

Hierdurch verhält sich der Lauruscampher ganz analog dem Bittermandelöl (Benzoesäure-Aldehyd), von dem auch schon eine Verbindung mit Salpetersäure dargestellt worden ist. (Mit organischen Säuren kennt man dagegen schon viele Verbindungen der Aldehyde, und bewährt sich mithin aufs Neue die mehrseitig bestrittene Ansicht, dass der Lauruscampher ein Aldehyd ist).

Die oben erwähnte Säure in perlglänzenden Schuppen ist dagegen in dem Oxydationsproduct der Retorte enthalten und soll darüber demnächst ein Weiteres mitgetheilt werden. Die ausführliche Abhandlung über die Producte von Campher durch Salpetersäure ist von Kachler nun auch schon in den „Annal. der Chemie und Pharmac. CLIX, 281—304“ mitgetheilt. Sie enthält eigentlich nur chemisch Wichtiges und will ich daher nur daraus noch hervorheben, dass die erwähnte farblose und schön krystallisirende Säure eine neue ist, welche Kachler

Camphoronsäure nennt und nach der Formel $C^{18}H^{24}O^{10}+2HO$ zusammengesetzt fand, und dass ein Gemisch von dieser Säure und von der schon lange bekannten Camphersäure $= C^{20}H^{28}O^{6}+2HO$ der Körper ist, welchen Schwanert (Jahresb. für 1863 S. 168) bekam und *Camphresinsäure* nannte, die nun also nicht mehr existirt.

5. Olea volatilia. Flüchtige Oele.

Olea aetherea. Aetherische Oele.

Oleum amygdalarum amararum aethereum. In einer zur Prüfung übergebenen Probe des ätherischen *Bittermandelöls* hat Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 83) 5 Procent eines Chloroforms gefunden, welches seinerseits wiederum 3/4 Proc. Alkohol enthalten haben konnte, und macht Hager auf die folgende, neben dem Chloroform auch den Alkohol ausweisende Prüfungsweise um so mehr aufmerksam, als der Fälscher wohl selten ein Chloroform zu diesem und auch zu anderen Oelen anwenden würde, welches nicht alkoholhaltig sey.

Die Prüfungsweise ist nun folgende: Man giesst 25 Cub.-Centimeter reines Wasser in eine Proberöhre und lässt 5 Tropfen des zu prüfenden Oels darauf fallen. Ist das Oel rein, so sinken diese Tropfen bei sanftem Bewegen in dem Wasser als klare und durchsichtige Tröpfchen zu Boden und laufen hier zu einer grösseren und völlig klaren Tropfenmasse zusammen, während diese bei Gegenwart der geringsten Spur von Alkohol opalescirend und selbst

milchig trübe erscheint, und ist dieses auch der Fall, wenn das Oel mit einem alkoholhaltigen Chloroform verfälscht worden ist. Darauf verschliesst man die Proberöhre mit dem Daumen, schüttelt kräftig durch einander und ist dann noch keine klare Lösung erfolgt, so erwärmt man auf +40 bis 50° und schüttelt nochmals kräftig durch einander, worauf bei einem reinen Oel völlige Lösung desselben in der genannten Menge von Wasser erfolgt, höchstens könnte bei einem alten etwas veränderten Oel ein trüber Schimmer verblieben seyn, aber ohne dass sich in der Ruhe etwas Oelartiges daraus zu Boden setzt oder oben auf ansammelt. Enthält das Oel dagegen Chloroform oder Nitrobenzol, so ist die geschüttelte Flüssigkeit trübe, lactescirend und setzt in der Ruhe allmälig Tröpfchen ab, welche sicher eine Verfälschung mit Chloroform oder Nitrobenzol ausweisen.

Zur Prüfung des Bittermandelöls auf fremde flüchtige Oele schüttelt man 10 Tropfen davon mit 4 bis 5 Cub.-Centimeter reiner concentrirter Schwefelsäure sanft durch einander: Reines Oel gibt dann eine etwas dunkle, aber klare rothe Mischung ohne bemerkbare Erhitzung, tritt aber diese ein, oder wird die Mischung trübe, schwärzlich und dick, so ist das Oel verfälscht.

Oleum corticum Aurantiorum. Mit einer echten Probe des *Pomeranzenschalenöls*, wie dasselbe aus den reifen Orangen *mechanisch* gewonnen und „Essenza di Portogallo“ genannt wird (nicht also das Oel, was man aus den Pomeranzenschalen durch Destillation mit Wasser darstellt) haben Wright & Piesse (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 131) verschiedene Prüfungen angestellt und deren Resultate mitgetheilt.

Das Oel begann bei +175° zu sieden und bis zu +179° gingen 97,2 Procent davon über, während 2,8 Proc. davon in Gestalt einer gelben harzigen Masse zurückblieben, welche unzersetzt nicht flüchtig war, sich in Alkohol auch bei der Siedhitze nur wenig, aber in Aether leicht löste. Von Wasser wurde diese Masse nicht aufgelöst, aber sie ertheilte demselben den bitteren Geschmack der frischen Pomeranzen. Sie wurde ferner bei +100° völlig flüssig und selbst nach mehrtägigem Stehen nicht fest. Nachdem durch anhaltendes Erhitzen bei +100° alles Oel ausgetrieben worden, war sie völlig geruchlos und gab bei einer Elementaranalyse der Formel $C^{20}H^{30}O^{3}$ entsprechende Resultate. Dieser Masse haben die Verff. keinen Namen gegeben.

Das zwischen +175 und 179° von dem rohen Oel abdestillirte flüchtige Oel, welches Wright & Piesse nicht gut *Hesperidin* nennen, weil wir unter diesem Namen bekanntlich (Jahresb. für 1866 S. 132) einen ganz anderen festen Körper verstehen, wird durch Salpetersäure sehr heftig oxydirt und mit Entwickelung rother Dämpfe und in eine klebrige gelbe theerartige Masse verwandelt (eine verdünnte Salpetersäure wirkt langsamer), welche dann durch mehrstündiges Erhitzen mit der Säure in ein braunes Harz übergeht, welches bei gewöhnlicher Temperatur hart

und spröde ist, aber bei +100° weich wird, und welches vielen Stickstoff enthält, also eine Nitroverbindung ist, die beim Behandeln mit starker Salpetersäure weiter verwandelt wird in ein gelbes bei +100° nicht mehr weich werdendes Harz, in Oxalsäure und wahrscheinlich eine neue stickstoffhaltige Säure.

Erhitzt man ferner in einer Retorte mit Vorlage eine Mischung von 1 Theil des Oels mit 30 Theilen Wasser, 1 Theil Schwefelsäure und 3 Theilen Kalibichromat, so entwickelt sich nur langsam Kohlensäure, und nach 1 Stunde erscheint das Oel zwar noch unverändert, aber in der Vorlage findet man ein Essigsäure enthaltendes Wasser. Durch chlorsaures Kali und Schwefelsäure wird das Oel ebenfalls in eine klebrige und theerartige Masse verwandelt.

Eine Elementar-Analyse haben die Verff. mit diesem Oel nicht vorgenommen, aber sie erinnern daran, dass Soubeiran & Capitaine sowie Gladstone dasselbe nach der Formel $C^{10}H^{16}$ zusammengesetzt gefunden hätten. = Um das Orangenschalenöl und so auch das

Oleum Citri jahrelang frisch und schön riechend zu erhalten, vermischt Fruh (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 201) allemal 1 Pfund davon mit 1 Unze Alkohol, setzt nach gehörigem Durchschütteln 1 Unze Wasser dazu, schüttelt wieder kräftig durcheinander und stellt zum Klären ruhig; unter dem Oel sammelt sich dann verdünnter Alkohol und darüber stehend das klare und nun haltbarer gewordene Oel. Wie es scheint, so muss das Oel auf dem verdünnten Alkohol stehend, also mit demselben in einer Flasche aufbewahrt werden, indem Fruh von einer Abscheidung nirgends redet, aber bemerkt, dass das Oel auch in einer halb angefüllten Flasche nach 1 Jahr noch eben so fein bleibe, wie gleich anfangs. und wie er bei einer genauen Beobachtung bemerkt habe, dass an der Oberfläche des verdünnten Alkohols unter dem Oel allmälig ein harziges Häutchen auftrete. Eine Erklärung, warum nun das Oel fein bleibe, wagt Fruh noch nicht aufzustellen.

Maisch bemerkt in einer Notiz dazu, dass es vielen Droguisten und Apothekern längst bekannt sey, dass sich die Oele der Aurantieen mit einem Zusatz von 1/16 Alkohol gut conserviren und von denselben auch ein solcher Zusatz gemacht werde. Durch den Zusatz von Wasser nach Fruh wird der Alkohol allerdings daraus wieder abgeschieden, aber Maisch glaubt, dass dieses nicht vollständig geschehe, und wünscht, dass die davon zurückbleibende Menge einmal ermittelt würde.

Eben so wichtig dürfte es auch seyn, zu ermitteln, was durch den Alkohol dem Oel entzogen wird, ob darunter nicht auch wesentliche Bestandtheile vorkommen. Die frisch bleibende Beschaffenheit der Oele dürfte im Uebrigen wohl auf der Wegnahme von Harz beruhen, was sich in dem Oel durch den Sauerstoff der Luft erzeugt.

Das *Citronenöl* ist ferner von van Schaick (Berichten van de Nederlandsche Maatschappij ter bevordering der Pharmacie 4 Ser. No. 21 p. 385) selbst dargestellt und bei einer Vergleichung mit käuflichem Citronenöl in dem Verhalten gegen *Jod* und concentrirte *Schwefelsäure* sehr wesenlich verschieden befunden worden.

Das selbst bereitete Oel gab nämlich mit Jod keine Reaction, während das käufliche Oel mit dem Jod unter Entwickelung von braunrothen Joddämpfen zersetzt wurde oder, wie man zu sagen pflegt, explodirte.

Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, bewahrte das selbstbereitete Oel selbst nach 24 Stunden seine orangebraune Farbe, während das käufliche Oel dadurch rasch dunkler und zuletzt fast schwarz wurde unter Entwickelung eines deutlichen Geruchs nach Terpenthin.

Van Schaick folgert daraus wohl ganz richtig, dass das käufliche Oel als mit Terpenthinöl verfälscht anzusehen sey.

Oleum Chamomillae. Das *Kamillenöl* ist von Kachler (Berichte der deutsch. chem. Ges. in Berlin IV, 36) aufs Neue und vergleichend mit dem blauen Brenzöl, welches die Harze der Umbelliferen (Jahresber. für 1861 S. 46) neben Umbelliferon liefern, chemisch studirt worden, und hat es sich dabei herausgestellt, dass beide Oelarten, entgegen den Angaben von Bizio (Jahresb. f. 1862 S. 192) über das Kamillenöl und denen von Mössmer (das. für 1861 S. 462) über das Umbelliferenbrenzöl, nicht *einfache*, sondern beide *gemengte* Oele sind, und die blauen Oele derselben unerwartet genug eine gleiche Zusammensetzung und gleiche Eigenschaften zu besitzen und folglich identisch erscheinen.

Kachler standen für diese Untersuchung 206 Grammen eines echten und aus den Kamillen in gewöhnlicher Weise selbst frisch bereiteten Kamillenöls zu Gebote. Durch Destillation mit Wasser war eine Trennung desselben in mehrere Oele nicht zu bewirken und wurde es daher einer Rectification für sich mit eingesetztem Thermometer unterworfen. Das Oel begann bei +105° zu sieden und von da bis zu +188° destillirten davon nur 9 Grammen eines nur schwach bläulich gefärbten Oels ab (Fraction 1), von +188 bis 225° gingen 17 Grammen eines dunkler blauen Oels über (Fraction 2), von +225° bis 295° folgten 87 Grammen eines Oels, welches als Dampf und wieder condensirt die ausgezeichnet blaue Farbe hatte, die dem frischen Oel so eigenthümlich ist (Fraction 3), von +295° bis zu einer Temperatur, welche ein Quecksilber-Thermometer nicht mehr richtig anzeigt, wurden 43 Grammen eines Oels erhalten, welches als Dampf schon violett schimmerte, aber nach dem Verdichten schön blau und viel dickflüssiger, wie Fraction 3 war (Fraction 4), und dann waren in der Retorte noch 41 Grammen eines braunen theerartigen und nach dem Erkalten pechartigen Rückstandes übrig.

Alle 4 Fractionen reagirten sauer und wurden daher durch Schütteln mit kalihaltigem Wasser entsäuert, und die dann aus

diesem Wasser isolirte Säure gab sich bei einer genaueren Untersuchung als *Caprinsäure* = $\dot{H}+C^{20}H^{38}O^{3}$ zu erkennen. (Vrgl. S. 362 dieses Berichts).

a. Aus den Fractionen 1 und 2 konnte wiederum durch wiederholte fractionirte Destillationen ein Oel isolirt werden, welches farblos war, zwischen +150 bis 165° siedete und den starken angenehmen und aromatischen Geruch der Kamillen besass. Bei einer Elementar-Analyse wurde dasselbe nach der Formel $C^{20}H^{32}O^{2}$ (in der Abhandlung steht wohl als Druckfehler $C^{32}H^{20}O^{2}$), mithin so, wie der Lauruscampher, zusammengesetzt gefunden, mit dem es also isomerisch ist. (Dieses Oel ist es offenbar, welches bei der Bereitung des Oels von dem mit übergehenden Wasser einem Theil nach aufgelöst wird und damit das officinelle Aqua Chamomillae bildet, woraus auch Bornträger [Jahresb. für 1844 S. 141] dasselbe durch Ausschütteln mit Aether darstellte, aber nicht weiter studirte. In dem von dem Wasser abgeschiedenen blauen Oel ist daher von diesem farblosen Oel um so viel weniger enthalten, als das Wasser davon aufnimmt).

Die bei der Isolirung dieses farblosen Oels aus den beiden ersten Fractionen erhaltenen blauen Portionen von +165 bis 185° Siedepunkten gaben bei ihren Elementaranalysen steigende Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff, im Mittel von mehreren Bestimmungen C = 82,93 und H = 11,1 Procent, und daraus folgert Kachler, dass sie wohl wesentlich das eigentlich blaue Oel waren, aber mehr oder weniger noch einen mit dem Terpenthinöl isomeren Kohlenwasserstoff = $C^{20}H^{32}$ beigemengt enthielten, wodurch sich auch die ungleichen Resultate der Elementar-Analysen erklären, welche Bizio mit 7 Destillationsfractionen von dem blauen Kamillenöl bekam, indem sie 80,28 bis 83,44 Proc. Kohlenstoff nd 10,92 bis 11,72 Proc. Wasserstoff ergaben.

b. Die blauen Fractionen 3 und 4 wurden nach dem Behandeln mit alkalischem und reinem Wasser und nach Entwässerung durch Chlorcalcium rectificirt und dabei das übergehende Oel in vielen Fractionen aufgefangen, nämlich allemal dann, wenn sich der Siedepunkt um nur 2° erhöht hatte. Die Portionen von niederen Siedepunkten erwiesen sich schon durch ihre hellere blaue Farbe als noch nicht ganz rein (enthielten auch sie noch von dem vorhin erwähnten Kohlenwasserstoff = $C^{20}H^{32}$?), während die zwischen +270 und 300° siedenden Portionen eine so reine und schöne blaue Farbe hatten, wie eine Lösung von Cuprum ammoniatum, ausserdem milder rochen und fast wie ein fettes Oel dickflüssig waren, und sind es gerade diese letzteren Portionen, welche Kachler als das wahre blaue Oel der Kamillen betrachtet. Bei zahlreichen Analysen derselben bekam er 78,4 bis 79,5 Proc. Kohlenstoff und 10,3 bis 10,7 Proc. Wasserstoff, welche Resultate allerdings auch nahe mit denen von Bornträger und Bizio übereinstimmen, von denen aber der erstere keine und der letztere die unwahrscheinliche Formel $C^{100}H^{172}O^{6}$ für das (nach Kachler's Versuchen) von ihnen nicht rein dargestellte Oel berechnete, wäh-

rend Kachler nun nach seinen Resultaten die Formel $C^{20}H^{32}O^{2}$ für das reine Oel aufstellt, welche theoretisch 79,0 Proc. Kohlenstoff und 10,5 Proc. Wasserstoff voraussetzt und nach welcher das blaue Oel als eine isomerische oder wahrscheinlicher als eine polymerische Modification von Lauruscampher erscheint, indem aus Bestimmungen der Dampfdichte des Oels hervorgeht, dass die Formel mindestens zu $C^{40}H^{64}O^{4}$ verdoppelt und vielleicht selbst zu $C^{60}H^{96}O^{6}$ verdreifacht werden muss, was nicht sicher zu entscheiden war, indem das Oel beim Erhitzen bis zu +310–320° anfing, sich zu zersetzen, dickflüssiger, harzig und missfarbig zu werden.

Nach diesen Resultaten würde das officinelle Kamillenöl eine Mischung von

Blauem Kamillenöl,
Farblosem „
Caprinsäure, und einem
Flüssigen Kohlenwassersoff

wahrscheinlich nach variirenden Verhältnissen in der Art seyn, dass das blaue Oel immer den grössten Gewichtstheil betrifft und dass das farblose Oel den eigentlich specifischen Geruch der Kamillen begründet, modificirt durch die immer kleineren Mengen von Caprinsäure und den flüssigen Kohlenwasserstoff, so wie auch durch das nur schwach riechende blaue Oel.

Bei einer dann vorgenommenen experimentellen Vergleichung des Kamillenöls mit dem blauen Oel, welches Mössmer bei der trocknen Destillation des Galbanums erhalten hat, kam Kachler zu dem Resultat, dass es, abgesehen von der Caprinsäure und dem farblosen Kamillenöl, damit als völlig identisch betrachtet werden kann. Mössmer hat zwar für das Brenzöl des Galbanums eine andere Zusammensetzung (C = 83,74 % und H = 11,43 %) gefunden, aber Kachler hat gezeigt, dass es, gleichwie das nur erst von der Caprinsäure und dem farblosem Oel befreite Kamillenöl, einen Kohlenwasserstoff von der Terpenthinölformel in wechselnden Mengen enthält, welcher durch ein 2- bis 3tägiges Erhitzen auf +230 bis 250° davon abgedunstet werden kann (der aber mit dem natürlichen Galbanumöl — Jahresber. für 1861 S. 50 — nicht identisch ist, indem dieses z B. schon bei +160 bis 165° siedet, während jener Kohlenwasserstoff erst bei +240° zu kochen beginnt), und dass das blaue Galbanumbrenzöl, nachdem es von diesem Kohlenwasserstoff befreit worden ist, sowohl in den Eigenschaften als auch in der Zusammensetzung mit dem reinen blauen Kamillenöl als völlig identisch angesehen werden kann, wie solches auch noch aus den folgenden übereinstimmenden Reactionen weiter bestätigt wird.

Während nämlich Mössmer aus dem blauen Galbanumbrenzöl durch Behandeln mit Natrium einen Kohlenwasserstoff darstellte, für den er nach seinen Analysen die Formel $C^{40}H^{60}$ berechnete, erhielt Kachler daraus einen Kohlenwasserstoff, welcher zufolge seiner Analysen und Bestimmung der Dampfdichte nach der Formel $C^{60}H^{96}$ zusammengesetzt war; einen eben so zusammengesetz-

ten und gleich beschaffenen Kohlenwasserstoff bekam Kachler nun auch aus dem reinen blauen Kamillenöl durch Natrium, welches also aus beiden Oelen, wenn man deren Formel, wie oben schon für das Kamillenöl als wahrscheinlich erkannt wurde, auf $C^{60}H^{96}O^{6}$ erhöht, nur einfach die 6 Atome Sauerstoff wegnimmt und $C^{60}H^{96}$ übrig lässt, welcher Kohlenwasserstoff in dem blauen Galbanumbrenzöl von Mössmer schon den Bestandtheil gebildet zu haben scheint, der die abweichenden analytischen Resultate desselben begründete.

Während ferner Mössmer aus seinem nicht ganz reinen blauen Galbanumbrenzöl mit wasserfreier Phosphorsäure ein noch Sauerstoff enthaltendes Product von der Formel $C^{40}H^{58}O$ bekam, hat Kachler sowohl aus demselben als auch aus dem blauen Kamillenöl (beide im reinen Zustande) durch die Phosphorsäure einen gleich beschaffenen Kohlenwasserstoff von der Formel $C^{60}H^{84}$ erhalten, der also aus den Oelen ($= C^{60}H^{96}O^{6}$) durch Wegnahme von 6HO erzeugt worden war, welche Wegnahme mithin von Mössmer nicht völlig erreicht worden war.

Versetzt man eine Lösung des durch Natrium aus dem blauen Kamillenöl erhaltenen farblosen Kohlenwasserstoffs $= C^{60}H^{96}$ in Aether mit einer Lösung von Brom in Aether, so nimmt sie eine azurblaue Färbung an, welche aber bald und mit dem Wegdunsten des Aethers in Grün und schliesslich in Braun übergeht. Dieselbe Farbenreaction zeigt auch der aus dem blauen Galbanumbrenzöl durch Natrium abgeschiedene Kohlenwasserstoff, so wie sie auch unter denselben Umständen bei den aus beiden Oelen durch Phosphorsäure erzielten Kohlenwasserstoffen in völlig gleicher Art auftritt.

Schüttelt man nämlich die aus beiden Oelen durch Natrium oder durch Phosphorsäure abgespaltenen Kohlenwasserstoffe mit Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht, so färben sie sich sämmtlich in gleicher Weise zuerst bräunlich und dann tief violett, bis schliesslich in Folge einer Oxydation alle Farbe verschwindet.

Diese Resultate haben also unsere Kenntnisse von der chemischen Beschaffenheit des officinellen Kamillenöls und des blauen Galbanumbrenzöls in einer eben so gründlichen wie interessanten Weise aufgeklärt.

Schliesslich glaubt Ref. noch auf eine in den Angaben von Bizio und Kachler vorkommende, für uns Pharmaceuten gerade sehr wichtige Differenz aufmerksam machen zu sollen, welche darin besteht, dass das rohe oder direct bei der Destillation der Kamillen mit Wasser übergegangene und von dem letzteren abgenommene Kamillenöl, wie solches officinell ist, nach Bizio bei +240° und nach Kachler schon bei +105° zu sieden beginnt. Eine so grosse und auffallende Differenz kann doch wohl nicht bloss in dem bei natürlichen ätherischen Oelen bekanntlich sehr gewöhnlich variirenden Verhältnisse der Bestandtheile begründet seyn; Kachler's Oel war von ihm selbst bereitet und daher *frisch* und *echt*, und dürften wir daher die Angaben desselben

darüber wohl als richtig ansehen müssen. Bizio hat dagegen über die Herkunft und das Alter nichts angegeben, und bleiben daher die beiden Fragen darüber: war es echt oder verfälscht, war es frisch oder alt? ganz unentschieden; denn auch angenommen, dass der so viel höhere Siedepunkt nicht durch Verfälschung mit einem anderen Oele entstanden war, so konnte derselbe durch Oxydationsproducte bei einer längeren Aufbewahrung erreicht worden seyn. Jedenfalls steht zu wünschen, dass jeder Apotheker, welcher das Kamillenöl darzustellen Gelegenheit hat, den Siedepunkt des frischen und echten Oels prüfe und veröffentliche, um Kachler's Angaben dadurch zu controliren.

Oleum Menthae piperitae. Das *Pfeffermünzöl* zeigt wie Flückiger (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 682) mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht eine interessante Farbenveränderung. Schüttelt man 50 bis 70 Tropfen des Oels mit nur 1 Tropfen der Säure durch einander, so färbt es sich erst gelblich, dann bräunlich und nach 1 bis 2 Stunden erscheint es im Durchsehen prächtig blau-violett oder grünlich-blau, bei auffallendem Lichte aber kupferfarbig und undurchsichtig. Diese letzte Färbung tritt viel rascher hervor, wenn man die Mischung erwärmt oder wenn man 9 oder 10 Tropfen Oel mit 1 Tropfen der Salpetersäure vermischt. Schwefelkohlenstoff hat auf die Färbung keinen Einfluss. Die verschiedenen Flückiger zu Gebote stehenden Pfeffermünzölproben besassen sämmtlich diese Eigenschaft, wiewohl mit gewissen Differenzen in den Färbungen, aber eine alte Oelprobe zeigte sie nicht. Jene Färbungen sind sehr stabil und können 8 bis 14 Tage lang andauern, aber zur Prüfung auf Verfälschungen können sie nicht dienen, weil das Pfeffermünzöl mit 5 Proc. Terpenthinöl die Färbungen gleichwohl darbietet. Bei anderen ätherischen Oelen konnte Flückiger jene Färbungen nicht hervorbringen, nur Carven zeigte sie, jedoch viel schwächer und unreiner.

Eine Lösung von Chromsäure in Chloroform färbt das Pfeffermünzöl nicht so wie Salpetersäure, und das durch die letztere Säure blau oder grün gefärbte Oel wird durch kohlensauren Kalk und metallisches Zink rasch entfärbt.

Bei der Versammlung der Schweizer Apotheker zu Thun und Interlaken am 18. und 19. August 1871 hat Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1871 S. 331) über die Reaction der Salpetersäure auf Pfeffermünzöl noch angegeben, dass das Oel aus der Krausemünze die Farben-Veränderung nicht hervorbringt, dagegen das Oel aus dem Samen der Nigella sativa. (Vergl. diese Ranunculacee S. 100 dieses Ber.).

Flückiger (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 321) hatte ferner Gelegenheit, mit einem sogenannten *chinesischen Pfeffermünzöl* einige Versuche anzustellen, welches ein Schweizer Kaufmann aus San Franzisco bei seiner Rückkehr mitgebracht und daselbst in einem chinesischen Apothekerladen gekauft hatte. Die

kleine Flasche enthielt etwas weniger als $1/2$ Drachme Oel, hatte aber 1 Dollar (!) gekostet, und war mit einer Etiquette versehen, auf der „*Fook Chang Yong*, wholesale and retail druggist and chemist, 744, Sacramento street, Corner Dupont, San Francisco" zu lesen war.

Wiewohl Flückiger anfangs vermuthete, dass das Oel aus Amerika oder England dorthin eingeführt worden seyn könne, behauptete der Kaufmann, dass es wirklich aus China dahin gelange, und fand er denn auch, dass das Oel von den meisten europäischen und amerikanischen Pfeffermünzölproben, wenn es auch denselben angenehmen Geruch besass, doch bestimmt verschieden war. So färbte es sich nicht durch Salpetersäure, auch nicht beim Erwärmen damit. Beim Verdunsten auf einem Glasschälchen setzte es in wenig Stunden zahlreiche Krystalle ab, welche Flückiger an den *japanischen Pfeffermünzcampher* erinnerten, welcher vor einigen Jahren in den europäischen Handel kam (Jahresb. f. 1864 S. 224). Von dem erwähnten Kaufmann erfuhr Flückiger noch, dass das Oel in der Kälte auch in Californien krystallinisch erstarre. — Nach Hanbury (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 244) scheint das sogenannte chinesische Pfeffermünzöl in Canton bereitet zu werden.

Die Prüfung des Pfeffermünzöls auf Alkohol mit Fuchsin nach Puscher (Jahresb. für 1867 S. 340) hat bei einer Visitation der Apotheke von Ziegenbein (Hager's Pharmac. Centralhalle XII, 465) ein unbegründetes Monitum herbeigeführt, indem sich das Oel damit roth färbte (woraus nach P. ein Gehalt an Alkohol folgen sollte). Eine neu bezogene und für echt ausgegebene Probe des Oels färbte sich ebenfalls mit Fuchsin roth, als aber Ziegenbein mit diesen Oelen die Prüfung auf Alkohol nach Hager (Jahresber. für 1867 S. 227) mit Gallusgerbsäure vornahm, blieb dieselbe darin 2 Tage lang pulverförmig und war das Oel also frei von Alkohol. Das Pfeffermünzöl gehört somit zu den vielen anderen Oelen, welche mit Fuchsin nicht auf Alkohol geprüft werden dürfen, so dass man die Prüfung damit nur mit Vorsicht und beschränkt anwenden kann.

Im Uebrigen erklärt Hager einen Zusatz von nur $1/2$ Procent absoluten Alkohol für ein unersetzbares Schutzmittel für das Pfeffermünzöl, indem es dadurch eine 10 Mal längere Zeit einer Oxydation widerstehe, so dass wohl Niemand die Zweckmässigkeit eines so geringfügigen Zusatzes, der die Bedeutung des Pfeffermünzöls nicht beeinträchtige und der wegen des Verlusts an Oel bei seiner rascheren Oxydation selbst vortheilhaft sey, in Abrede stellen werde. Wolle man daher einen solchen Zusatz beim Pfeffermünz- und Krausemünzöl einräumen, so handle es sich natürlich nur um eine Prüfungsweise, durch welche man erfahren könne, ob nicht mehr als $1/2$ Procent zugesetzt worden sey, und hierzu empfiehlt Hager seine sogenannte Tanninprobe in der Art angewandt, dass man 10 bis 15 Tropfen des Oels in einen trocknen Probircylinder bringt, ein erbsengrosses Stückchen Tannin hinein-

wirft und ruhig stellt: ist dann das Tannin darin nach 1½ Stunde noch unverändert, also nicht weich oder klebend oder schmierig, so enthält das Oel wenigstens nicht mehr als ½ Proc. Weingeist, indem sich diese kleine Menge erst nach 2 bis 3 Stunden an dem Tannin zeigen würde, während eine grössere Menge das Tannin in viel kürzerer Zeit weich, klebend etc. machen würde.

Oleum Rutae. Unter Mitwirkung von Fittig hat Giesecke (Zeitschrift für Chemie N. F. VI, 428) den sauerstoffhaltigen Theil eines echten *Rautenöls* vollkommen rein dargestellt und dann entscheidend nachgewiesen, dass derselbe wirklich *Methyl-Caprinol* = $C^{20}H^{38},C^{2}H^{6},O$ ist, wie solches auch v. Gorup-Besanez & Grimm (Jahresb. für 1870 S. 458) gezeigt haben, ehe ihnen jene Nachweisung bekannt geworden war, als sie diese Körper mit Caprinsäure etc. künstlich darstellten. In Folge der Abhandlung von Fittig & Giesecke haben nun v. Gorup-Besanez und Grimm (Annal. der Chemie und Pharmac. CLVII, 275) ihre Arbeit ausführlicher und mit Bezug auf Fittig's & Giesecke's Abhandlung vorgelegt.

Oleum Schoenanthi. Unter dem unrichtigen Namen „*Indisches Geraniumöl*" sind von Jacobsen (Annal. der Chem. und Pharm. CLVII, 232) zwei Oelproben des Handels chemisch untersucht worden, welche offenbar aus, den Gramineen angehörigen, Arten von Trachipogon und Andropogon in Indien gewonnen worden waren, und welche daher nach dem was darüber bereits verhandelt worden ist (Jahresb. für 1859 S. 171), nicht mehr „Geraniumöl" hätten genannt werden sollen, da es ein wahres Geraniumöl von Geranium Radula var. roseum gibt, wenn es vielleicht auch gar nicht in den Handel kommt.

Beide Oelproben zeigten sich stark verfälscht, die eine mit etwa 8 Proc. *Alkohol* und die andere mit etwa 20 Proc. eines *fetten Oels*, nach Baur's Angaben (Jahresb. für 1867 S. 359) zu schliessen mit Nussöl. Beide Proben reagirten schwach sauer und hatten durch Spuren von Kupfer eine grünliche Färbung.

Die *eine* Probe war ziemlich dünnflüssig, roch angenehm nach Rosen, hatte 0,887 spec. Gewicht bei +20°, setzte beim längeren Abkühlen auf 10 bis 15° (minus oder plus?) nichts Festes ab, und hatte keine Wirkung auf das polarisirte Licht. Von +90 bis 120° destillirte der erwähnte Alkohol davon ab, worauf das Thermometer rasch auf +200° stieg und zwischen +210 bis 240° der grösste Theil des Oels überging, und bei +250° war nur noch ein geringer Rückstand, der sich in höherer Temperatur zersetzte.

Die *andere* Probe war dickflüssiger und hatte 0,910 spec. Gewicht bei +20°. Bis zu +200° destillirte fast gar nichts davon ab, und es liess nach dem Destilliren bis zu +270° das erwähnte fette Oel zurück.

Die freie Säure in beiden Oelen, besonders in dem letzteren Oel, hat sich als *Valeriansäure* erwiesen.

Aus der zwischen +210° und 240° von beiden rohen Oelen abdestillirenden Portion gelang es durch wiederholte fractionirte Rectification einen wesentlichen Bestandtheil daraus zu isoliren, welchen Jacobsen

Geraniol nennt und nach der Formel $C^{20}H^{36}O^{2}$ zusammengesetzt fand, so dass er als eine neue isomerische Modification von Dryobalanops-Campher (Borneol) auftritt, indem schon noch 3 andere Oele von derselben Zusammensetzung bekannt sind, nämlich das Oel in Corianderfrüchten (Jahresb. für 1852 S. 166), im Hopfen (das. für 1853 S. 33) und in Osmitopsis asteriscoides (Annal. der Chem. und Pharmac. LXXXIX, 214).

Dieses Geraniol ist farblos, sehr lichtbrechend, riecht angenehm nach Rosen, löst sich nicht in Wasser, mischt sich aber mit Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen, wird bei —15° noch nicht starr, hat 0,8851 spec. Gewicht bei +15° und 0,8813 bei +21°, ist optisch inactiv, und siedet zwischen +232 und 233°. Absorbirt Sauerstoff aus der Luft und lässt dann beim Destilliren eine braune dickflüssige Masse zurück, wie solches auch mit dem käuflichen Oel mehr oder weniger der Fall ist.

Mit Chlorcalcium bildet es eine krystallisirbare Verbindung $= CaCl + C^{20}H^{36}O^{2}$ und vertritt darin die Stelle von Krystallwasser, wenn man geschmolzenes Chlorcalcium in dem Oel bei höchstens +50° auflöst und die Lösung auf —10° abkühlt, wobei sie dann langsam anschiesst. Die Verbindung wird sowohl durch Wasser als auch beim Erhitzen über +50° zersetzt.

Tropft man das Geraniol auf schmelzendes Kalihydrat, so erzeugt sich valeriansaures Kali, und bildet sich neben anderen Producten die Valeriansäure auch, wenn man das Geraniol mit Kalilauge kocht, oder wenn man dasselbe in einer Lösung von übermangansaurem Kali auflöst, oder wenn man es mit einer heissen Mischung von Kalibichromat und Schwefelsäure vermischt, im letzteren Falle neben vieler Essigsäure und wenig Bernsteinsäure.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht erfolgt bald eine heftige Reaction, bei der sich Nitrobenzol, Blausäure, eine gelbe harzige Säure und Oxalsäure, aber keine Camphersäure erzeugen.

Wird das Geraniol mit Zinkchlorür oder wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so isolirt sich daraus ein Kohlenwasserstoff, welchen Jacobsen

Geranien nennt und nach der Formel $C^{20}H^{32}$ zusammengesetzt fand, der also mit dem Borneen isomerisch ist. Dieses Geranien ist eine farblose sehr bewegliche Flüssigkeit, riecht eigenthümlich und an frische Möhren erinnernd, ist optisch inactiv, hat 0,842 bis 0,843 specif. Gewicht bei +162 bis 164° (F.?), und bildet mit Salzsäure eine flüssige Verbindung.

Das Geraniol absorbirt ferner begierig Salzsäuregas, indem es dabei 2 Atome Wasser verliert und dafür 1 Atom Salzsäure aufnimmt, um damit

Geraniolchlorid = $C^{20}H^{32}+HCl$ zu bilden, worin das $C^{20}H^{32}$ das vorhin erwähnte Geranien oder eine isomerische Modification davon ist. Dieses Geraniolchlorid ist eine gelbliche ölartige Flüssigkeit, welche aromatisch und campherartig riecht, 1,02 specif. Gewicht bei +20° hat und bei —15° noch flüssig ist. Beim Erhitzen, so wie durch Kalilauge und Ammoniakliquor wird das Chlorid leicht zersetzt.

Durch doppelte Zersetzung des Geraniolchlorids mit Bromkalium, Jodkalium, Cyankalium, Schwefelkalium und Schwefelcyankalium erzeugen sich sehr leicht die entsprechenden Verbindungen mit *Bromwasserstoffsäure* = $C^{20}H^{32}+HBr$, *Jodwasserstoffsäure* = $C^{20}H^{32}+HJ$, *Blausäure*, *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelcyanwasserstoffsäure*, wovon die beiden ersten als flüssig bezeichnet werden.

Durch Erhitzen des Geraniolchlorids mit Geraniol oder auch mit der 3 bis 4 fachen Menge Wassers in einer zugeschmolzenen Röhre auf +180 bis +200° erzeugt sich endlich ein

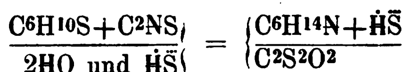
Geranioläther = $C^{40}H^{68}O^{2}$, eine farblose, auf Wasser schwimmende, pfeffermünzartig riechende und bei +187 bis 190° siedende Flüssigkeit.

Nach allen diesen Verhältnissen erscheint das Geraniol den Alkoholen eben so gut anzugehören, wie der Dryobalanops-Campher (Borneol).

Oleum Sinapis. Mit dem *Senföl* hat Flückiger (Archiv der Pharmacie CXCVI, 214) verschiedene Reactionen angestellt, den Verlauf derselben theoretisch zu erklären und die Resultate für eine sichere Prüfung zu verwerthen gesucht.

Zunächst studirte er das Verhalten des Senföls gegen concentrirte Schwefelsäure von 1,84 specif. Gewicht, worin Hager (Jahresb. für 1870 S. 460) schon 1864 eine ausgezeichnete Prüfung dieses Oels auf Verfälschung mit anderen Oelen etc. entdeckt hatte, und fand Flückiger die Angaben desselben darüber völlig correct, denn als er das Senföl mit der Schwefelsäure von genannter Stärke versetzte, fand Vereinigung derselben statt, aber unter allen gleich nachher anzuführenden verschiedenen Umständen keine erhebliche Färbung, und glaubt Flückiger annehmen zu können, dass vielleicht kein anderes ätherisches Oel existire, welches so ohne auffallende Färbung mit Schwefelsäure vermischt werden könne und welches daher durch die ihm angehörige Färbung mit der Schwefelsäure nicht im Senföl als Verfälschung entdeckt werden könne. Für die Ausführung dieser Prüfung räth Flückiger (ganz abgesehen von einer Ersparniss), nur kleine Mengen des Oels anzuwenden, weil man damit alle erforderlichen Bedingungen besser inne halten könne, wie bei grösseren, und bei dem Vermischen von 1 Gewichtstheil Senföl mit 3 Gewichtstheilen der concentrirten Schwefelsäure noch die folgenden Umstände gehörig zu berücksichtigen.

Flückiger ist nämlich nicht bei der empirischen Ausführung dieser Probe stehen geblieben, sondern er hat dann auch die wechselseitige Einwirkung des Oels und der Schwefelsäure und die daraus hervorgehenden Producte erforscht und gefunden, dass sich dabei nicht allein nach



$$\frac{C^6H^{10}S + C^2NS}{2HO \text{ und } \dot{H}\ddot{S}} = \left\{\frac{C^6H^{14}N + \dot{H}\ddot{S}}{C^2S^2O^2}\right.$$

gerade auf schwefelsaures Allylamin und Kohlenoxysulfid (Sulfokohlenoxyd und Oxyschwefelkohlenstoff — Jahresb. für 1870 S. 278) erzeugen, wie Hofmann (Berichte der deutsch. chem. Ges. I, 169 und 201) angibt, sondern daneben auch schweflige Säure, die sich jedoch in Folge eines secundären Processes durch den Einfluss von überschüssiger Schwefelsäure auf das Allylamin zu bilden scheint, indem Flückiger aus dem Reactionsproduct viel weniger oxalsaures Allylamin gewinnen konnte, wie der Berechnung nach obiger Gleichung von Hofmann entspricht.

Bei dem Vermischen von 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure mit 1 Theil Senföl erzeugen sich demnach unter allen Umständen einerseits schwefelsaures Allylamin und anderseits schweflige Säure und Kohlenoxysulfid, welche beiden letzteren Producte zugleich gasförmig weggehen, und zwar langsam, wenn man die Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander und unter Abkühlen des Oels zusetzt, aber unter Prasseln und selbst explosionsartigem Aufschäumen, wenn man die Säure in grösseren Portionen oder auf einmal zusetzt und durchschüttelt. Die schweflige Säure erkennt man schon durch ihrem Geruch, und das Kohlenoxysulfid, wenn man das Gasgemisch auffängt und durch Wasser die schweflige Säure daraus wegnimmt, man hat dann ein brennbares Gas, welches mit Natron leicht nachweisbares Schwefelnatrium erzeugt. Das schwefelsaure Allylamin bleibt dagegen in dem rückständigen Liquidum zurück, und hat man sich dasselbe langsam durch allmäligen Zusatz der Schwefelsäure erzeugen lassen, so riecht es nur nach schwefliger Säure, aber nicht mehr nach Senföl, und lässt man dasselbe ohne Erwärmen an der Luft stehen, so erstarrt es allmälig (etwa 12 Stunden) zu einem Krystallbrei von schwefelsaurem Allylamin; erwärmt man dagegen dasselbe zum völligen Austreiben der schwefligen Säure, so erstarrt es dann nicht mehr krystallinisch, färbt sich aber auch dabei kaum ein wenig bräunlich. Aus jenem Krystallbrei kann das schwefelsaure Allylamin durch Aether ausgezogen, so wie auch das reine Allylamin durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt und Destilliren mit kaustischem Natron abgeschieden erhalten werden. Dieses Allylamin ist eine farblose, schon bei +58° siedende, zugleich an Lauch und Ammoniak erinnernd riechende Flüssigkeit.

Durch Verfolgung dieser Verhältnisse kann man also der von Hager entdecten Prüfung des Senföls einen weiter beweisenden wissenschaftlichen Character ertheilen.

Dann findet Flückiger in der schon 1844 von Will (Jahresb für 1844 S. 142) entdeckten Verwandlung des Senföls mit Ammoniak zu Thiosinamin nicht allein ein wichtiges Kennzeichen für dieses Oel, sondern auch durch Wägung der neuen Base eine wenigstens annähernde Bestimmung des Gehalts an Cyanallyl, welches, wie Will & Körner (Jahresb. für 1863 S. 142) so schön gezeigt haben, durch verschiedene Einflüsse aus dem Senföl unter Abgabe seines Gehalts an Schwefel in der Art erzeugt wird, dass es vielleicht niemals darin fehlt, aber nach ungleichen, zuweilen wohl auch erheblichen Mengen beigemischt seyn kann selbst, wiewohl weniger, dem künstlich dargestellten Senföl (Jahresb. für 1858 S. 188). Wenn aber Schneider (Commentar zur Oesterr. Pharmacopoe II, 479) angibt, dass das Senföl sogar bis zu 50 Proc. Cyanallyl enthalten könne, so scheint sich diese Angabe wohl nur irrthümlich auf ein Resultat zu gründen, welches Will & Körner (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXV, 280) bei der Prüfung eines Oels bekamen, welches von Zeise bei der Fabrication des Senföls im Grossen neben dem in Wasser untersinkenden Senföl auf dem Wasser schwimmend erhalten worden war, und welches sich daher wohl nahe zur Hälfte als Cyanallyl herausstellen konnte, indem nach Will & Körner das reine Senföl 1,01 spec. Gewicht bei +15° und einen Siedepunkt von +148°, das Cyanallyl aber nur 0,8389 spec. Gewicht bei +12°,8 und einen zwischen +117 und 118° fallenden Siedepunkt besitzt.

Indem Flückiger diese grosse Differenz in spec. Gewicht und Siedepunkt vorführt, knüpft er daran die Bemerkung, dass man in einem Senföl, dessen Siedepunkt unter +148° falle und dessen specif. Gewicht niedriger als +1,01 sey, einen Gehalt an Cyanallyl anzunehmen wohl schon berechtigt sey, wenn dasselbe nicht in zu geringer Menge darin vorkomme, ohne aber über den Belang derselben einen befriedigenden Begriff zu erlangen, und hält er es daher zu einem solchen für geboten, das wahre Senföl mit Ammoniak, welcher auf das Cyanallyl nicht einwirkt, in Thiosinamin zu verwandeln, dessen Menge zu wägen, auf Senföl zu berechnen und den Verlust an Cyanallyl anzusehen. (Da nun das Senföl ($C^6H^{10}S + ЄyS$) = 1239,92 und das Thiosinamin ($C^6H^{10}S + ЄyS + NH^3$) = 1452,42 ist, so entsprechen allemal 100 Theile des letzteren 85,37 Theilen Senföl).

Zu diesem Endzweck schreibt Flückiger vor, eine Mischung von 2 Theilen des zu prüfenden Senföls, 1 Theil absolutem Alkohol und 6 bis 8 Theilen starken Ammoniakliquor in einem verschlossenen Glase bis zur klaren Lösung auf 40 bis 50° zu erhitzen und dann in einer Schale erkalten zu lassen, wobei schon reichlich Thiosinamin daraus anschiesst und der Rest davon nachher durch weiteres gelindes Verdunsten der Mutterlauge erhalten wird. Das erzeugte Thiosinamin muss farblos seyn und es darf schliesslich gar keine Mutterlauge übrig bleiben, wenn das Senföl reines Schwefelcyanallyl war, oder es bleibt das etwa beigemengte Cyanallyl in Gestalt eines öligen und nur angenehm lauchartig, aber durchaus

nicht mehr nach Senföl riechenden Liquidums übrig. Das erzeugte Thiosinamin wird sorgfältig gesammelt, gehörig getrocknet und gewogen. Aus 10 Grammen eines so behandelten Senföls bekam Flückiger 9 bis 9,5 Grammen Thiosinamin. — Das Oel enthielt mithin nur 76,833 bis 81,1 Proc. wahres Senföl (Schwefelcyanallyl) und folglich 23,167 bis 18,9 Proc. Cyanallyl, welche Berechnung Flückiger nicht hinzufügt.

Will & Körner liessen dagegen das Senföl mit einer angemessenen Menge von verdünntem Ammoniakliquor (also ohne Alkohol) 12 Stunden lang auf einander einwirken, destillirten dann von der von dem auskrystallisirten Thiosinamin abgegossenen Flüssigkeit anfangs ohne und nachher mit einigen Tropfen Schwefelsäure das nicht verwandelte Cyanallyl ab, um dasselbe zu gewinnen und zu bestimmen

Wegen der Kostbarkeit des Senföls und wegen der nicht zu geringen Menge, welche man davon zu dieser Prüfung anwenden muss, fällt dieselbe nicht unerheblich theuer, und jedenfalls dürfte sowohl bei dieser Untersuchungsweise als auch bei der Prüfung des Siedepunkts und des specif. Gewichts ein etwaiger Gehalt an Alkohol oder anderen Beimischungen, welche das Resultat wesentlich abändern könnten, vorher darin aufgesucht und gehörig berücksichtigt werden müssen.

Endlich so ventilirt Flückiger die Frage, ob ein Gehalt an Cyanallyl zu beanstanden sey, und er glaubt in der noch durch Versuche festzustellenden Meinung, dass das Cyanallyl nicht die Wirkungen des Senföls besitze, dieselbe mit Ja beantworten zu müssen, und jedenfalls soll bei seiner Prüfungsweise mit Ammoniak gar kein oder nur unbedeutend Cyanallyl als Mutterlauge übrig bleiben — Bei der von Will & Körner nachgewiesenen, durch verschiedene Einflüsse (Myrosin, Metalle, Destillation mit Wasser etc.) so leicht vor sich gehenden Verwandlung des Senföls in Schwefel und in Cyanallyl dürfte jedoch eine völlige Abwesenheit des Cyanallyls wohl gar nicht und eine unbedeutende Beimischung nur sehr schwer zu erreichen seyn, selbst bei dem künstlich bereiteten Senföl.

Ueber das Senföl gibt Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 66) an, dass der Verbrauch dieses Oels in jüngster Zeit ein so bedeutender gewesen sey, dass die deutschen Fabriken ihre Vorräthe hätten räumen müssen und sogar genöthigt gewesen seyen, den Mangel aus Russland und Holland zu beziehen, und dass darin die Ursache der Klage über nicht probehaltiges Senföl liege, welche Preuss. Militairärzte und Militairapotheker auf Grund der Prüfung des Oels nach seiner Methode (Jahresb. für 1870 S. 460) erhoben haben und von ihm Auskunft verlangten, woher echtes Senföl zu beziehen sey. Da nun auch anderseitig gegen Hager die Ansicht ausgesprochen worden war, dass vielleicht das Oel aus dem Sareptaer Senf sich gegen concentrirte Schwefelsäure anders verhalte, wie das aus deutschem schwarzen Senf, so suchte er von dem Medicinalrath Hülsen in Petersburg sich eine echte Probe des

Oels aus Sareptaer Senf zu verschaffen und fand dann, dass dasselbe sich gegen die Schwefelsäure völlig eben so verhält, wie das deutsche. Die nicht probehaltig befundenen Portionen des russischen Senföls müssen mithin verfälscht gewesen seyn, was aufhören wird, wenn man stets sie zurückweist.

Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 149) hat ferner ein in der Fabrik von Schimmel etC. dargestelltes Senföl zur Prüfung und Begutachtung zugesandt erhalten, und er hat dasselbe vollständig rein und tadelfrei befunden, so dass er darin nur eine ganz arglos hineingekommene Spur von Alkohol entdecken konnte, nämlich durch die Gewohnheit, dass man die zur Versendung des Oels bestimmten Flaschen nach dem Reinigen mit Wasser noch mit Alkohol nachspült und diesen nicht ganz wieder daraus wegtrocknen lässt. Der Gehalt von Alkohol war nicht durch Abdestillation und Jodoformbildung (Jahresb. für 1870 S. 401) nachweisbar, sondern nur dadurch, dass Tropfen davon, wenn man sie in Wasser fallen liess, darin trübe wurden und opalisirend zu Boden sanken (Vrgl. „Ol. Amygd. am. aeth.“ S. 388 d. B.). Daraus folgt also die Lehre, dass man das richtig bereitete Senföl nur in ganz trockne Flaschen füllt und versendet.

Oleum Terebinthinae. Um das *Terpenthinöl* aus dem käuflichen Oel rein und geruchlos herstellen, soll man dasselbe nach Dr. S.—ky. S. (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 696) mit Gallusgerbsäure versetzen und dann rectificiren. Es soll die Gerbsäure alles Harzige etc. binden und ein vollständig (?) geruchloses Oel übergehen, und dadurch das beste Benzin zu ersetzen (?) seyn.

D. Pharmacie gemischter Arzneikörper.

1. Aquae medicatae. Medicinische Wasser.

Bekanntlich ist es empfohlen worden, zur Bereitung der leicht verderblichen destillirten Wasser extempore, die betreffenden flüchtigen Oele mit Magnesia carbonica und Wasser zu verreiben etc., um so das Oel dem Wasser mitzutheilen, und ist eine solche Bereitungsweise selbst in der amerikanischen Pharmacopoe sanctionirt worden, ungeachtet man schon lange weiss, dass solche Wasser den durch Destillation der Vegetabilien mit Wasser keineswegs gleichkommen, indem manche flüchtige Bestandtheile der letzteren den Wassern nicht mitgetheilt werden etc. Wie aber mit der Magnesia bereitete Wasser selbst auch gefährlich werden können, zeigt folgende von Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 291) mitgetheilte Beobachtung, welche Owen bei einer ärztlichen Ordination gemacht hat. Das Recept betraf eine Lösung von schwefelsaurem Morphin in Pfeffermünzwasser (wie es scheint in nicht

zu grosser Dosis). Als dann das Glas zur Reiteration in die Apotheke zurückgebracht wird, bemerkt Owen an der inneren Wand des Glases viele weisse Krystalle, die sich bei einer genaueren Untersuchung als reines Morphin herausstellten. Die Erklärung davon ist leicht zu geben: Das Pfeffermünzwasser war mit kohlensaurer Magnesia bereitet worden und hatte von dieser eine gewisse Menge aufgelöst (denn ein mit kohlensaurer Magnesia behandeltes und filtrirtes Wasser reagirt bekanntlich nicht allein alkalisch, sondern gibt auch mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak einen weissen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde). Die aufgelöste Magnesia hatte mit dem Morphinsalz schwefelsaure Magnesia erzeugt und das Morphin rein abgeschieden, was sich dann an die Seitenwand des Glases in Krystallen ansetzte. So lange wie der Patient die Arznei ohne Schütteln nahm, bekam er also nur eine sehr dünne Lösung von Bittersalz mit Pfeffermünzöl, die ihm vielleicht nichts nützte; hätte er aber beim letzten Löffel voll die Krystalle des Morphins mit abgeschüttelt und auf einmal verschluckt, so würde ihm dieses gewiss sehr nachtheilig bekommen seyn. Die Krystalle von Morphin haften übrigens ziemlich fest an Glaswänden, so dass sie sich nicht so leicht ablösen. Die Arznei hatte aber doch ihren Zweck bei dem Patienten verfehlt. Maisch hält es daher mit Recht für zweckmässiger, die destillirten Wasser durch Destillation der Vegetabilien mit Wasser darzustellen, zumal sie dabei im Geruch und Geschmack viel schöner ausfallen und, so lange, wie die Pharmacopoe eine Bereitung mit Magnesia fordert, solchen Ordinationen, wie vorhin angeführt, ein wenig Säure zuzufügen, um dadurch die Magnesia zu sättigen und sie an der Fällung so giftiger Körper, wie Morphin, zu verhindern.

Mylius (Archiv der Pharmacie CXCVIII, 216) hat gefunden, dass man die destillirten Wasser extempore mit fein pulverisirtem *Talk* eben so gut, wie mit der Magnesia carbonica, bereiten und durch die völlige Indifferenz des Talks alle im Vorhergehenden erwähnten Uebelstände mit der Magnesia vollkommen vermeiden kann.

Aqua Opii. Bis jetzt hat man in dem *Opiumwasser* noch keinen bekannten Körper aufzufinden vermocht, dass aber etwas darin enthalten seyn muss, folgt schon aus dem Geruch desselben nach Opium, aus seiner langsamen Reducirung von metallischem Silber aus salpetersaurem Silberoxyd, namentlich wenn man es damit versetzt und kocht, und aus der fortwährenden Anforderung von Seiten der Aerzte, so dass es, wie Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 394) mittheilt, auch von der in Aussicht stehenden Pharmacopoe für das deutsche Reich aufgenommen werden wird. Hager bemerkt dabei, dass ein concentrirtes Destillat von frisch gesammelten oder halbgetrockneten und von Samen befreiten (halb- oder ganz reifen?) Mohnkapseln mit Wasser ganz dieselben Eigenschaften, wie das Opiumwasser, besitze und sich davon nur dadurch unterscheide, dass es im frischen Zustande nur um ein Mi-

nimum schleimig erscheine. Er ist daher der Ansicht, dass es als Heilmittel mit dem Opiumwasser auf gleicher Höhe stehen dürfte. (Ob es aber dafür dispensirt werden darf, müssen natürlich Aerzte ermitteln und entscheiden).

2. Ceratae. Cerate.

Ceratum Acidi carbolici. Zu einem solchen Cerat von angeblich excellenter Beschaffenheit gibt Boehme (Americ. Journ. and Pharmacy 4 Ser. I, 303) die folgende Vorschrift:

Man schmilzt 10 Theile Schweineschmalz mit 5 Theilen weissem Wachs zusammen, fügt 1 Theil canadischen Terpenthin hinzu, rührt nach einer zweckmässigen Abkühlung 1 Theil Carbolsäure gleichförmig hinein und ertheilt der Mischung eine beliebige Form.

3. Chocolatae. Chocoladen.

Chocolata venalis. Aus No. 11 der „Zeitschrift f. den landwirthschaftl. Verein des Grossherzogth. Hessen 1870“ wird in dem „Archiv der Pharmacie CXCVII, 73“ mitgetheilt, dass in der Umgegend von Bingen im Herbst 1870 eine Quantität von 500 Centner getrockneter Weinbeerkerne aufgekauft und auf einer Mühle bei Bingen sehr fein gemahlen worden seyen, um angeblich in Chocolade-Fabriken verwendet zu werden.

4. Emplastra. Pflaster.

Bekanntlich haben mehrere Pflaster die unangenehme Eigenschaft, dass sie beim Aufbewahren die ihnen angehörige Klebkraft verlieren, namentlich wenn sie für die Anwendung aufgestrichen vorräthig gehalten werden. W. Worthington (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 153) hat nun gefunden, dass diesem Uebelstande mit einer dicken Lösung von Caoutchouc (indian rubber) in Benzin aus Petroleum vortrefflich abgeholfen werden kann. Diese dicke Lösung wird einfach erhalten, wenn man 1 Unze fein zerschnittenes Caoutchouc in einem verschliessbaren weitmündigen Glase mit 1 Pint (= 0,56 Liter) Benzin übergiesst und stehen lässt, bis es sich damit in eine dicke gesättigte Lösung verwandelt hat.

Als Beleg, wie man mit dieser Lösung den Pflastern eine dauernde Plasticität ertheilen kann, schmolz Worthington 3 Unzen burgundisches Pech, 4 Drachmen gelbes Wachs, 2 Drachmen Colophonium und 2 Drachmen Schmalz durch einander. Ein damit hergestelltes aufgestrichenes Pflaster war nach 2 Monaten so brüchig geworden, dass es beim Biegen zersprang. Wurde dagegen derselben Pflastermasse noch 1/2 Unze von obiger Caoutchuclösung incorporirt, so zeigte sie wenig Neigung zum Sprödewerden, war anhaftender; und ein damit gestrichenes Pflaster nicht allein schön glatt und glänzend, sondern nach 2 Monaten ungeachtet

kalter Witterung noch eben so plastisch, wie vorher. Besonders leicht verliert das

Emplastrum Belladonnae seine Plasticität und Anhaftungsfähigkeit. Als aber Worthington 7 Theilen davon 1 Theil der obigen Caoutchuclösung incorporirt hatte und das Benzin in gelinder Wärme (starke Hitze ist hierbei zu vermeiden) abgedunstet worden war, zeigte es sich nicht mehr veränderlich.

Emplastrum adhaesivum. Nach einer Mittheilung von Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 317) scheint der Apotheker Spiecker in Wülfrath ein *Heftpflaster* hervorgebracht zu haben und debitiren zu wollen, welches nach Hager's Prüfung in keiner Beziehung eine Ausstellung zulässt und dessen Brauchbarkeit noch durch keine bekannte Heftpflastermischung in so hohem Grade erreicht ist. Hager empfiehlt daher das Pflaster, wo es echt angeboten wird, zum Ankauf ganz besonders. Die Vorschrift zu der Mischung des Pflasters ist deshalb nicht mitgetheilt worden.

Nach Buchner (N. Repert. XX, 626) liefert die Droguenhandlung von H. Röstel in Landsberg unter dem Namen „Emplastrum adhaesivum extense germanicum“ ein gestrichenes Heftpflaster, welches sich in der chirurgischen Poliklinik zu München überhaupt tadellos erwiesen hat, und von dem eine 3 Ellen umfassende Rolle zu 9 Gr. verkauft wird.

Emplastrum anglicum. Buchner theilt daneben auch noch mit, dass der frühere Apotheker Rasshofer ein Patent auf ein *englisches Klebpflaster* gehabt habe, dessen Bereitung darin bestehe, dass man der Lösung der im Handel sogenannten Gelatine oder der Hausenblase ein wenig Glycerin zufüge, wodurch die Klebkraft und Geschmeidigkeit des damit überzogenen Taffets sehr gewinne.

5. Extracta. Extracte.

Enders (Archiv der Pharmacie CXCVII, 245) hält die Zeit für gekommen, wo die Bereitung der Extracte einer zeitgemässen Reform unterworfen werden müsse, indem wir in Betreff derselben, mit der alleinigen Ausnahme der narkotischen und einzelner anderer Extracte, noch auf demselben Standpunkte stehen geblieben wären, wie unsere Urgrossväter vor 100 Jahren, und er wünscht, dass die nöthige Verbesserung der Vorschriften dazu gerade gegenwärtig zur Einführung in die in Aussicht stehende neue Pharmacopoe für das deutsche Reich vorgenommen werden möge. Den etwaigen Einwurf, dass die Extracte immer weniger medicinisch angewendet würden, weist Enders mit der Bemerkung zurück, dass sie doch immer noch verlangt würden und dass wir sie eben deswegen in einem guten und haltbaren, auch in weingeistigen

Flüssigkeiten löslichen Zustande darzustellen uns bestreben müssten. Als einen Beitrag hierzu wünscht Enders „Extractum Absinthii, Extr. Cardui benedicti, Extr. Centaurii, Extr. Gentianae, Extr. Quassiae, Extr. Rhei und Extr. Trifolii fibrini“ unter die

Extracta spirituosa aufgenommen zu sehen und dieselben nach folgender Vorschrift darstellen zu lassen:

Der wässrige Auszug (wie gemacht und wie stark?) wird mit der doppelten Gewichtsmenge Spiritus Vini rectificatissimus vermischt, nach mehrstündigem Stehen colirt, die auf dem Colirtuche bleibende Abscheidung mit rectificirtem Weingeist nachgewaschen, die gesammte Colatur filtrirt, der Weingeist davon abdestillirt und das rückständige Liquidum zur Extractconsistenz gebracht.

Diese Bereitungsweise empfiehlt Enders seinen Collegen zur Nachprüfung und Veröffentlichung der dabei erhaltenen Resultate und Ansichten darüber.

Extracta aquosa. Diese Extracte bereitet Kostka (Archiv der Pharmacie CXCVIII, 217) stets durch die sogenannte Verdrängungsmethode, indem er die nach Vorschrift der Preuss. Pharmacopoe gehörig zerkleinerten Vegetabilien in irdene Zuckerhutformen einbringt, die untere Oeffnung mit einem Colirtuch verstopft, je nach Vorschrift *heisses* oder kaltes Wasser so darauf giesst, dass dasselbe etwas über der Substanz steht, die vorschriftsmässige Zeit maceriren und nun den Auszug abfliessen lässt. Dieses Aufgiessen von heissem oder kaltem Wasser, Maceriren und Abfliessen des Auszugs wird dann in der Regel noch 2 Mal wiederholt, worauf die Substanz meist völlig erschöpft ist. Die auf diese wenig mühevolle Weise erhaltenen Auszüge sind schon so vollkommen klar, dass sie sofort eingedampft werden können und gute Extracte liefern. In seiner 7jährigen Praxis hat Kostka auch stets die Ausbeute an Extracten aufgezeichnet, und hat er im Durchschnitt nach Procenten erhalten:

Extr.	Aloes	50	Extr.	ligni Campech.	7
„	Card. bened.	34	„	„ Quassiae	3
„	Cascarillae	8,5	„	Myrrhae	50
„	Catechu	54	„	Opii	51
„	Centaur. min.	25	„	Pimpinellae	20
„	Chinae Calis. frig. p.	8,5	„	Glycyrrhizae	20
„	Chinae fuscae	14	„	Ratanhae	12
„	Chin. fusc. fr. p.	15	„	Rhei	33
„	Colocynthid.	32	„	Sambuci	8
„	Columbo	10	„	Scillae	68
„	Conii macul.	3	„	Secal. corn.	14
„	Dulcamarae	16	„	Sem. Colch. acid.	25
„	Ferri pom.	4,5	„	Sem. Strychni spir.	10
„	Gentianae	27	„	Senegae	23
„	Helenii	31	„	Taraxaci	5
„	Helleb. nigri	25	„	Taraxaci	22
„	Hyoscyami	1,5	„	Trifolii	34

Vom Extractum Taraxaci waren die 5 Proc. aus frischer und die 22 Procent aus trockner Substanz erzielt worden. — Die Coloquinten gaben ferner 1/3 ihres Gewichts Pulpa.

Diese Ausbeuten sind meist geringer, wie die von Kohlmann (Jahresb. für 1869 S. 396) mitgetheilten.

Extractum Absinthii. Aus einerlei Wermuthkraut hat Mylius (Archiv der Pharmacie CXCVII, 248) das *Wermuthextract* nach der Pharmacopoea borussica und nach der Pharmacopoea Germaniae vorschriftsmässig bereitet und vergleichend untersucht, um sowohl die ungleiche Ausbeute als auch die verschiedene Beschaffenheit desselben nach beiden Vorschriften zu erfahren.

Nach Vorschrift der Preussischen Pharmacopoea bekam Mylius vom angewandten Kraut 18,7 Procent Extractum spissum, die sich beim Austrocknen auf 14,6 Extractum siccum reducirten. Beim Behandeln dieser 14,6 mit Alkohol bis zur Erschöpfung blieb ein 1,65 betragender Rückstand; aus der Lösung in Alkohol vermochte Mylius 0,369 und aus den 1,65 Rückstand noch 0,088 *Absinthiin* abzuscheiden. Alle diese Zahlen betreffen mithin Procente von Wermuthkraut, welches demnach (0,369 + 0,088) in Summa 0,457 Proc. Absinthiin erwies.

Nach Vorschrift der Pharmacopoea Germaniae bekam Mylius dagegen 19,8 Procent eines grünlich braunen Extractum spissum, die sich beim Trocknen zu 16,01 Procent Extractum siccum reducirten, woraus dann 0,859 Absinthiin isolirt werden konnte. Alle diese Zahlen betreffen ebenfalls Procente für das Wermuthkraut.

Das Absinthiin wurde aus den Auszügen mit Alkohol auf die Weise abgeschieden, dass Mylius dieselben mit Bleiessig ausfällte, den Niederschlag abfiltrirte und mit verdünntem Alkohol bis zur Geschmacklosigkeit nachwusch, hierauf das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreite, die wieder filtrirte Flüssigkeit verdunstete, den Rückstand mit wenig Alkohol in eine Flasche spülte, Wasser zusetzte, wiederholt mit Aether ausschüttelte, die Aetherauszüge verdunstete und das rückständige Absinthiin wog.

Nach diesen Resultaten kann man nicht zweifelhaft bleiben, der Vorschrift der Pharmacopoea Germaniae den Vorzug einzuräumen, nicht allein, weil sie eine etwas grössere Ausbeute gewährt, sondern insbesondere, weil das Product fast doppelt so viel von dem wesentlich wirksamen Absinthiin einschliesst. Mylius hat nach beiden Vorschriften gleich sorgfältig gearbeitet und die Ursache liegt nicht in einem mangelhaften Ausziehen des Wermuths, sondern darin, dass man nach der Preuss. Pharmacopoe eine wässrige Extractlauge bekommt, deren Verdunstung viel langsamer und in höherer Temperatur stattfindet, wodurch das sehr veränderliche Absinthiin mehr oder weniger zerstört wird, was nach Vorschrift der Pharmacopoea Germaniae nicht so der Fall ist, indem die nach derselben erhaltene Alkohol-haltige Lauge rascher und in niederer Temperatur verdunstet. Löst man z. B. reines Absinthiin in Wasser und verdunstet die Lösung, so ist das zu-

rückbleibende Absinthiin nicht mehr völlig in Aether löslich, auch gibt es mit Alkohol eine Lösung, die durch Bleiessig gefällt wird.

Etwas kann jedoch die Zersetzung des Absinthiins beim Einkochen der wässrigen Auszüge vermindert werden, wenn man dieselben einzeln verdunstet, erst zuletzt mischt und dann bis zur gehörigen Consistenz verdampft.

Extractum Aloes aquosum. An die im vorigen Jahresberichte S. 472 gemachten Mittheilungen von Schwabe über die Ausbeute an Extract aus 3 verschiedenen Aloesorten reiht Heintz (Archiv der Pharmacie CXCVI, 127) seine Erfahrungen über die Quantität von einem vorschriftsmässig bereiteten Extract, welche er aus der Aloe lucida (capensis?) von 6 Proben verschiedener Jahrgänge und aus einer ziemlich unreinen Aloe hepatica bekommen hat, nämlich

56; 31,82; 48; 30; 35; 8 und 13,89

Procent. Heintz betrachtet die 8 Proc., welche ihm eine Aloe lucida gab, wohl mit Fug als einen abnormen Ausnahmefall, addirt die Ausbeuten der übrigen 6 Proben zusammen und berechnet, dass man aus der Aloe durchschnittlich nur 30 Procent Extract gewinne, und er knüpft daran die Meinung, dass die Fabrikanten, welche das Aloeextract für den Handel bereiteten, die Darstellung desselben besser verstehen müssten oder für das abfallende Aloeharz eine besondere Verwerthung gefunden haben könnten, indem in den Preiscouranten das Extract nur etwa 3 Mal so hoch wie die Aloe notirt stehe.

Jene Mittelzahl von 30 ist jedoch nicht ganz richtig, sondern vielmehr wenigstens auf 35 (genau 35,78) zu erhöhen und selbst auf 40 Procent, wenn wir auch das Resultat von der Leberaloe ausschliessen, da diese meist doppelt so theure und ausserdem, wenigstens stellenweise, schwer zu erlangende Aloesorte doch wohl nur selten zur Bereitung des Aloeextracts benutzt werden dürfte.

Kostka (Archiv der Pharmacie CXCVIII, 217) scheint zur Bereitung dieses Extracts immer die Aloe socotorina anzuwenden, und hat er daraus in seiner 7jährigen Praxis 40; 45; 55 und selbst 63 Proc. Extract erhalten, so dass er die Ausbeute im Durchschnitt auf mindestens 50 Procent abschätzt, und anzunehmen geneigt ist, dass die von Schwabe angewandte Aloe socotorina, welche demselben nur 12,5 bis 31,25 Proc. Extract geliefert habe, schon theilweise ausgezogen gewesen sey.

Extractum Chinae fuscae. Das bekannte unangenehme Beschimmeln dieses Extracts kann nach Haaxmann (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 p. 2) besser, als nach allen bisherigen Vorschlägen, vermieden werden, wenn man es auf folgende Weise darstellt:

Man rührt die gröblich gepulverte Chinarinde mit kaltem Wasser zu einem dünnen Brei an, lässt diesen 48 Stunden lang kalt maceriren, presst ihn nun aus und verdunstet den sogleich geklärten Auszug anfangs unter +100° ein wenig und dann auf einem

Wasserbade bis zur Syrupdicke. Während dem kocht man die ausgepresste Rindenmasse noch 2 Mal nach einander, jedes Mal mit einer angemessenen Menge heissen Wassers 1/4 Stunde lang aus, verdunstet die abgepressten, vermischten und geklärten Auszüge unter +100° bis zu einem geringeren Volum und darauf auf einem Wasserbade ebenfalls bis zur Syrupdicke. Beide syrupförmigen Extracte werden nun genau vermischt und zu einem steifen Extract gebracht. Haaxmann wünscht, dass andere Apotheker seine Methode experimentell prüfen und den Befund derselben mittheilen möchten.

Extractum Filicis aethereum. Bekanntlich setzt dieses nach gewöhnlichen Vorschriften bereitete Extract allmälig eine körnig-krystallinische Masse ab. Gleichwie Luck (Jahresb. für 1851 S. 31) hat nun auch Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 457) gefunden, dass dieses nicht der Fall ist und ein dauernd klares Extract erhalten wird, wenn man die frische Wurzel trocknet, pulvert, das Pulver über kaustischem Kalk vollends entwässert und, am besten deplacirend, mit einem Aether auszieht, welcher 0,725 bis 0,728 spec. Gewicht hat, also völlig wasserfrei und auch fast völlig frei von Alkohol ist. Der Auszug liefert dann beim Verdunsten das Extract von besagter Beschaffenheit, und es ist klar, dass das unangenehme Ausscheiden der Filixsäure etc. nur durch vorhandenes Wasser und dessen Bindung bedingt ist.

Extractum Opii aquosum. Aus dem besten smyrnaer Opium hat Kostka (Archiv der Pharmacie CXCVIII, 217) während seiner 7-jährigen Praxis 45; 48; 50 und selbst 62,5 Procent, im Durchschnitt also 51 Procent Opiumextract erhalten, welche Ausbeute mit der von Schwabe (Jahresb. für 1870 S. 473) sehr gut übereinstimmt.

Extracta narcotica. Zur Bereitung *narkotischer Extracte* von möglichst guter und constanter Wirksamkeit verlangt der Pharmacien-chimiste Loret in Sedan (Schweizerische Wochenschrift 1871 S. 322) 1) Anwendung frischer Kräuter, 2) Extrahiren derselben mittelst verdünntem Weingeist von 32°, und 3) Verdunsten der Auszüge bei niedriger Temperatur im luftleeren Raume.

Die so erhaltenen Extracte sollen sich auszeichnen durch ihre helle Farbe, durch ihren specifischen Geruch nach den Pflanzen, durch ihren milden und nicht kratzenden Geschmack, durch ihre klare Löslichkeit in Wasser und in Alkohol von 67°, und durch die Fähigkeit, klare und nicht der Gährung unterworfene Syrupe zu liefern.

Die Ausbeute von diesen Extracten ist entsprechend nur gering, denn er bekam aus 20 Pfund des frischen Krauts von

Atropa Belladonna	320	Grammen Extract
Aconitum Napellus	325	„ „
Conium maculatnm	292	„ „

Digitalis purpurea	380	Grammen Extract
Hyoscyamus niger	285	„ „
Datura Stramonium	273	„ „

Extracta narcotica sicca. Die kürzlich (Jahresb. für 1870 S. 471) gesetzlich eingeführte Bereitung der trocknen narkotischen Extracte mit Dextrin ist von Jassoy (Archiv der Pharmacie CXCIV, 236) mehrseitig geprüft und so zweckmässig befunden worden, dass er die Aufnahme derselben in die zu erwartende neue Pharmacopoe sehr warm empfiehlt. Nach seinen Erfahrungen eignet sich keiner von den bisher vorgeschlagenen indifferenten Körper dazu so gut, wie das Dextrin, und hat er daher nicht allein die bereits S. 312 d. Ber. nach ihm angegebene Reinigungsweise des käuflichen Dextrins, sondern auch die hier folgende zweckmässige Verwandlung der gewöhnlichen narkotischen Extracte mit demselben in die trocknen erprobt und mitgetheilt.

Man bringt die genau abgewogene Menge von den gewöhnlichen weichen narkotischen Extracten in einen geräumigen Porcellanmörser und diesen dann auf eine passende Oeffnung eines Dampfapparats, reibt das Extract, wenn es heiss und halb flüssig geworden, mit dem Pistill kräftig, bis es dabei anfängt Fäden zu ziehen, was sehr rasch erfolgt, schüttet nun eben so viel Dextrin hinzu, als man Extract abgewogen hat, arbeitet dasselbe damit genau durch einander und stellt zum Abkühlen bei Seite. Die Mischung wird dabei schon so hart und spröde, dass sich der an dem Pistill sitzende Theil mittelst eines scharfen Spatels leicht abstossen und dann gemeinschaftlich mit der ganzen Masse zu einem gröblichen Pulver zerreiben lässt. Nun stellt man den Mörser an eine heisse Stelle im Trockenschranke oder besser in einem Exsiccator über Chlorcalcium, um die Extractmischung darin völlig auszutrocknen, was ebenfalls sehr rasch erfolgt, worauf dann weiter nichts mehr erforderlich ist, als dem Product noch Dextrin zuzusetzen, bis es doppelt so viel wägt, wie das ursprünglich angewandte Extract, und es damit zu einem gleichförmigen feinen Pulver zu verreiben.

Die so hergestellten Extracte conserviren sich in kleinen wohlverkorkten Gefässen ganz vortrefflich, lösen sich in Wasser rasch und leicht, und können daher auch eine sehr bequeme Anwendung (natürlich in doppelter Menge) finden, wo der Arzt kleinere Mengen von den gewöhnlichen narkotischen Extracten zu Mixturen und Tropfen verordnet. Die Lösung derselben in Wasser verträgt selbst einen gewissen Zusatz von Weingeist, ohne Dextrin abzuscheiden.

Die Verarbeitung der weichen narkotischen Extracte mit Dextrin zu trocknen scheint auch von den Verfassern der ungarischen Pharmacopoe (den beim Sanitätsrath in Pest sitzenden Apothekern Jarmai, Roth und Müller) adoptirt zu werden, wenigstens hat die Kunde davon den Apotheker Glauber in Pest (Hager's Pharmac. Centralhallle XII, 84) in eine solche Entrüstung versetzt, dass er seine Missbilligung darüber öffentlich aussprechen zu müssen glaubte. Ungeachtet ihm glaubwürdige Männer jene Absicht mittheilten, so kann er sich doch nicht daran zu glauben

überwinden und fragt, ob denn die Hauptstadt Ungarns keine sachverständigere Apotheker besitze, als solche, welche das Dextrin zum Constituens empfehlen, eine Substanz die, wenn auch rein, beim Kochen und Verdunsten einen unangenehmen Geschmack nach Feldwanzen entwickele, und deren Klebkraft selbst das Gummi arabicum so übertreffe, dass Pillen, welche mit einem damit versetztem Extract bereitet worden wären, unverdaut den Darmkanal passiren müssten, und wolle man, fügt er hinzu, von dem bisher angewandten Milchzucker abgehen, so läge die Verwendung von Stärke doch jedenfalls näher.

Hager knüpft in einer Notiz dazu die Bemerkung daran, dass Deutschland's Pharmaceuten die Einführung des Dextrins als Constituens zu trocknen Extracten freudig begrüsst hätten —!

Extractum Carnis. In dem *Fleischextract* hat Weidel (Annal. der Chemie u. Pharmacie CLVIII, 353) eine neue organische Base gefunden und dieselbe

Carnin genannt. Er verwandte dazu anfangs echtes amerikanisches Extract von einer renomirten Wiener Firma und nachher eine von Liebig erhaltene Portion. Die Isolirung geschieht in folgender Art:

Das Extract wird in 6 bis 7 Theilen heissem Wasser aufgelöst und die Lösung vorsichtig mit gesättigtem Barytwasser ausgefällt, ohne hiervon einen Ueberschuss hineinzubringen. Der Niederschlag wird abcolirt und die abgelaufene Flüssigkeit nach dem Erkalten völlig mit Bleiessig ausgefällt. Der hierdurch entstehende Niederschlag ist hellbraun und enthält fast die ganze vorhandene Menge von Carnin in Verbindung mit Bleioxyd, aber gemengt mit Chlorblei und anderen in siedendem Wasser unlöslichen Bleioxydverbindungen, so dass, wenn man ihn mit Wasser wiederholt auskocht, nur das Carnin-Bleioxyd und ein Theil des Chlorblei's in die Abkochungen übergeht. Man filtrirt die Auszüge nach einander noch heiss zusammen, worauf sie sich beim Erkalten trüben. Nun erhitzt man sie bis zur Wiederlösung, fällt alles vorhandene Blei durch Schwefelwasserstoff aus, filtrirt und verdunstet bis auf ein kleines Volum. Häufig scheidet sich nun schon allmälig ein Theil des Carnins in Gestallt eines krümlichen und noch gefärbten Krystallschlamms ab, bedingt wahrscheinlich durch die aus dem Chlorblei erzeugte freie Salzsäure. Erfolgt eine solche Ausscheidung, so scheidet man sie ab, versetzt die Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, filtrirt den dadurch entstehenden voluminösen, aus Carnin-Silberoxyd und Chlorsilber gemengten Niederschlag ab, wäscht denselben mit Wasser, zieht aus demselben das Chlorsilber vorsichtig mit verdünntem Ammoniakliquor, wäscht das übrig bleibende Carnin-Silberoxyd mit Wasser aus, zersetzt dasselbe mit siedendem Wasser angerührt durch Schwefelwasserstoff, filtrirt das erzeugte Schwefelsilber noch heiss ab, und verdunstet das Filtrat wie vorhin. Das noch gefärbt in krystallinisch krümlichen Massen sich ausscheidende Carnin wird

endlich wieder in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle bis zur Farblosigkeit behandelt, noch heiss filtrirt und erkalten gelassen, wobei sich das Carnin nun rein ausscheidet, und die abgeschiedene Mutterlauge nach weiteren Verdunsten den Rest davon gibt. Das Fleischextract liefert davon etwa 1 Procent.

Das Carnin ist in kaltem Wasser sehr schwer aber in siedendem Wasser leicht und völlig löslich, daher es sich beim Erkalten rasch und nicht in grösseren Krystallen abscheidet, sondern immer in Gestalt von kreideweissen, glanzlosen und lockeren Drusen und krümlichen Gruppen äusserst kleiner, mikroscopischer und unregelmässig begrenzter Krystallchen. Von Alkohol und Aether wird es nicht aufgelöst, und das lufttrockne Carnin verliert bei +100° zwei Atome = 8,41 Procent Wasser. Es entwickelt im Munde anfangs keinen erheblichen, aber zuletzt einen etwas bitterlichen Geschmack. Die Lösung des Carnins in Wasser reagirt völlig neutral und wird durch Bleizucker nicht gefällt, während Bleiessig einen weissen flockigen Niederschlag darin hervorbringt, der sich in siedendem Wasser auflöst, und der nicht durch den Bleiessig entsteht, wenn die Lösung vorher mit Bleizucker versetzt worden war. Es ist nicht sublimirbar und wird beim Frhitzen zerstört mit Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle.

Bei der Elementaranalyse wurde das bei +110° getrocknete Carnin nach der Formel $C^{14}H^{16}N^4O^6$ zusammengesetzt gefunden, zufolge welcher es sich von dem Theobromin = $C^{14}H^{16}N^4O^4$ nur durch den Mehrgehalt von 2 Atomen Sauerstoff unterscheidet. Das lufttrockne Carnin ist demnach = $C^{14}H^{16}N^4O^6+2HO$. — Von den Verbindungen des Carnins hat Weidel dargestellt, analysirt und beschrieben:

Salzsaures Carnin = $C^{14}H^{16}N^4O^6+HCl$ scheidet sich in hübschen glasglänzenden Nadeln ab, wenn man warme starke Salzsäure mit dem Carnin sättigt und die Lösung erkalten lässt. Hat man das Salz von der Lauge abgeschieden und in heissem Wasser wieder aufgelöst, so scheidet es sich beim Erkalten als eine schlammige Masse ab, welche sich erst beim längeren Stehen in die genannten Nadeln verwandelt. Kocht man die Lösung des Carnins in starker Salzsäure, so färbt sie sich braun und es wird darin schliesslich ganz zersetzt unter Ausscheidung dunkelbrauner Flocken.

Salzsaures Carnin-Platinchlorid = $C^{14}H^{16}N^4O^6+HCl+PtCl^2$ setzt sich langsam aus einer mit Platinchlorid versetzten Lösung des salzsauren Carnins ab.

Carnin-Silberoxyd mit salpetersaurem Silberoxyd = $(C^{14}H^{14}N^4O^5+AgO)^2+AgO+NO^5$ ist der weisse flockige Niederschlag, welchen salpetersaures Silberoxyd in der Lösung von Carnin in Wasser hervorbringt und der sich weder in Salpetersäure noch in Ammoniakliquor erheblich auflöst. Diese Verbindung ist also etwas anders zusammengesetzt, wie die analoge von Theobromin (Jahresb. für 1861 S. 161) indem dasselbe nur 1 Atom Wasser gegen 1 Atom Silberoxyd auswechselt zu $C^{14}H^{14}N^4O^3+AgO$, während das Carnin

zwar ein völlig analoges Product erzeugt, aber 2 Atome davon noch 1 Atom salpetersaures Silberoxyd binden.

Mit gesättigtem Barytwasser kann das Carnin ohne Veränderung gekocht werden, und beim Erhitzen mit Jodwasserstoff scheint es nicht zu Theobromin reducirt zu werden, indem sich dabei wohl ein wenig Jod abscheidet, aber eine Verbindung in nadelförmigen Krystallen erzeugt, welche noch dem Carnin anzugehören scheint.

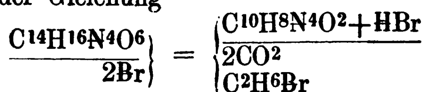
Dagegen erfährt das Carnin durch Salpetersäure, Chlor und Brom eine characteristische Verwandlung zu Sarkin:

Mit *Salpetersäure* erfolgt eine heftige Reaction, und kühlt man die Flüssigkeit ab, wenn die erste heftige Wirkung vorüber ist, so schiessen daraus beim Erkalten grosse durchsichtige wohl ausgebildete und beim Liegen an der Luft undurchsichtig werdende Krystalle an, welche salpetersaures Sarkin $= C^{10}H^8N^4O^2 + H\ddot{N}$ sind, und die Mutterlauge davon enthält Oxalsäure und einen gelben undeutlichen krystallinischen Körper.

Setzt man Bromwasser zu einer heissen nicht zu verdünnten Lösung von Carnin, so tritt bald eine schwache Entwickelung von Gas ein, die Farbe des Broms verschwindet, und verdunstet man die Flüssigkeit, nachdem schliesslich ein kleiner Ueberschuss hinzugekommen ist, auf einem Wasserbade, so erreicht man bald einen Grad von Concentration, nach welchem beim Erkalten bald farblose, glänzende und nadelförmige Krystalle ausgeschieden werden, welche *Bromwasserstoffsaures Sarkin* $= C^{10}H^8N^4O^2 + HBr$ sind. Fügt man vor der Auskrystallisirung desselben zu der concentrirter gewordenen Flüssigkeit vorsichtig verdünnte Kalilauge, so scheidet sich sofort das reine *Sarkin* in Gestalt eines blendend weissen Krystallmehls aus, was sich in überschüssigem Kali wieder auflöst. — Zieht man von der Formel des Carnins die des Sarkins ab:

$$\begin{array}{l} C^{14}H^{16}N^4O^6 \\ C^{10}H^8\ N^4O^2 \\ \hline C^4\ H^8\ \ \ O^4, \end{array}$$

so bleibt der Complex von Essigsäurehydrat $= HO + C^4H^6O^3$ übrig, aber daraus folgt nicht, dass das Carmin etwa essigsaures Sarkin wäre, indem schon die Fähigkeit, Salze zu bilden, und das Verhalten gegen Barytwasser einer solchen Annahme widerspricht, und glaubt Weidel vielmehr annehmen zu müssen, dass die Reaction nach folgender Gleichung



$$\left.\begin{array}{r} C^{14}H^{16}N^4O^6 \\ \hline 2Br \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} C^{10}H^8N^4O^2 + HBr \\ \hline 2CO^2 \\ C^2H^6Br \end{array}\right.$$

vor sich gehe, ohne das Auftreten des Methylbromürs nachzuweisen.

Einige hinzugefügte Resultate der vom Hofr. Brücke über die physiologische Wirkung des Carnins angestellten Versuche muss ich hier der Nachlese überweisen.

Bei dieser Gelegenheit hat Weidel auch anderen Bestandtheilen des Fleischextracts (Jahresb. für 1868 S. 414) einige Aufmerksamkeit gewidmet, ohne sie jedoch genauer zu verfolgen.

Der erste Niederschlag, welchen Barytwasser in der Lösung des Fleischextracts hervorbringt, enthält vorzugsweise *Phosphorsäure* und wenig *Schwefelsäure*.

Der nachher folgende Niederschlag mit Bleiessig enthält in seinem in heissem Wasser unlöslichen Antheile den *Inosit*, kleine Mengen von *Milchsäure* und

Bernsteinsäure, welche bisher in dem Fleischextract noch nicht gefunden war, und hauptsächlich eine amorphe extractartige Substanz, von der sich ein Theil in Alkohol löst. *Inosinsäure* vermochte er daraus nicht zu isoliren.

In der von dem Bleiniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit fand Weidel noch Milchsäure, Kreatin und wenig Kreatinin, aber viel leim- und dextrinartige Körper, welche beiden letzteren die Hauptgewichtsbestandtheile des Extracts ausmachen.

Von *Sarkin* konnte er darin keine irgend erhebliche Mengen auffinden, und er lässt es dahin gestellt seyn, ob es als solches im Extract nicht immer vorkommt, oder ob das bisher darin gefundene aus einer Zersetzung des Carnins hervorgegangen war.

6. Gelatinae medicatae in lamellis.

Diese Arzneiform, worüber in den Jahresberichten für 1869 S. 402 und für 1870 S. 480 ganz specielle Mittheilungen gemacht worden sind, scheint die ihr ohne Zweifel gebührende Beachtung zu finden, indem der Apotheker Dr. A. Aé in Zwickau (Bunzlauer Pharmac. Zeitung XVI, 302) bereits die Formen davon mit *Morphium aceticum, Calomel, Cuprum sulphuricum, Infusum Digitalis* und *Chininum sulphuricum* im Grossen verfertigt und zu sehr mässigen Preisen zum Kauf anbietet, sich auch bereit erklärt, beliebige Formen mit anderen Arzneikörpern herzustellen und zu liefern.

7. Infusa. Infusionen.

Infusum Sennae compositum. Bekanntlich hat diese allgemein beliebte Arzneiform die unangenehme Eigenschaft, so rasch zu verderben, dass man sie bei jeder Anforderung frisch bereiten soll oder nur einen Tag lang vorräthig halten darf, und haben sowohl Mohr als auch Facilides (Jahresb. für 1869 S. 419) gewiss sehr zweckmässige Methoden zur Herstellung derselben in einem Zustande ermittelt, worin man sie bis zum Verbrauch conserviren kann, der Erstere dadurch, dass man sie nach vorschriftsmässiger Bereitung auf $^1/_3$ verdunstet, worauf sie eine extractartige und unter Verschluss an kühlen Orten lange unverändert bleibende Masse bildet, von der allemal 1 Theil mit 2 Theilen Wasser ein vorschriftsmässiges Präparat repräsentirt, und der Letztere dadurch, dass er ein normirtes Sennesblätterextract und daneben gereinigte Manna darzustellen empfiehlt, um durch gleichzeitiges Auflösen

derselben und des Seignettesalzes nach den der Vorschrift entsprechenden Verhältnissen in Wasser das Präparat von gesetzlicher Beschaffenheit herzustellen. Dieses letzte Verfahren scheint Rieckher (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXV, 89) noch nicht gekannt zu haben, wenigstens erwähnt er dasselbe nicht, indem er das von Mohr bespricht und dadurch alle Uebelstände als beseitigt erklärt, daher er es bedauert, dass dasselbe nur auf die Vorschrift der Preuss. Pharmacopoe, nicht aber auch auf die der Württ Pharmacopoe anwendbar ist, weil der nach dieser bereitete Trank beim Verdunsten bis zu $^1/_3$ einen gar zu festen Rückstand liefere. Inzwischen hat er dasselbe doch auch darauf mit gleicher Zweckmässigkeit anwendbar befunden, wenn man den regelrecht hergestellten Trank nur bis zur Hälfte verdunstet, um den Rückstand beim Dispensiren nur in seiner gleichen Gewichtsmenge Wassers auflösen zu brauchen, wenn man ferner das Verdunsten in einem blanken Gefässe von Zinn auf dem Wasserbade unter stetem Umrühren ausführt und dann bis zum Erkalten noch fleissig rührt, und wenn man endlich eine mögliche Veränderung der wirksamen Bestandtheile bei dem Verdunsten dadurch vermeidet, dass man die Sennesblätter nicht mit der vorgeschriebenen Menge von *kaltem* Wasser, sondern dafür mit einer angemessenen kleineren Quantität von *siedendem* Wasser extrahirt.

Hoffentlich wird die in Aussicht stehende allgemeine deutsche Pharmacopoe eine zweckmässige und alle die so oft besprochenen Uebelstände beseitigende Vorschrift aufnehmen und damit die jetzt noch bestehenden vielen verschiedenen Formeln für diese Arzneiform der Geschichte überweisen.

8. Linamenta. Charpieen.

Aus einer nur 4 Seiten langen, aber schon in 12 Auflagen erschienenen Broschüre von Dr. Tommasi (Specifiques pour le pansemant des plaies et blessures, soit à l'état de charpie, soit à l'état de compresse) theilt Hager (Pharm. Centralhalle XII, 210) die Vorschriften zu folgenden, bei der Anwendung sehr bewährten Formen von mit Arzneikörpern imprägnirten Charpieen mit:

Linamentum haemostaticum (Charpie hémostatique). Diese zur Stillung von Blutungen bestimmte Charpie wird erhalten, wenn man 30 Theile eines neutralen *Eisenchloridliquors* mit 100 Theilen reinen Wassers verdünnt, dann 10 Theile *Alaun* darin auflöst, mit dieser Mischung weisse Leinwand tränkt, diese trocknen lässt, was an der Luft schon innerhalb 24 Stunden erfolgt, und nun zu Charpie zerzupft.

Linamentum haemostaticum et antisepticum (Charpie hémostatique et antiseptique). Zu dieser Blutungen stillenden und zugleich Fäulniss in Wunden verhindernden Charpie wird Leinwand mit einer Lösung von 10 Theilen *Gerbsäure* und 8 Theilen *Carbolsäure* in 100 Theilen eines Weingeistes von 0,95 spec. Gewicht getränkt,

dann getrocknet (was in wenig Stunden an der Luft erfolgt) und zu Charpie zerzupft.

Linamentum aërophorum (Charpie carbonique). Für diese Charpie wählt man 2 gleich grosse Stücke Leinwand, tränkt das eine davon mit einer Lösung von 19 Theilen *Citronensäure* in 250 Theilen Wasser und das andere mit einer Lösung von 25 Theilen *Natronbicarbonat* in 250 Theilen Wasser, lässt beide an der Luft trocknen, zerzupft sie zu Charpie und mischt diese von beiden genau durcheinander.

Coton charbonné zum Verbinden von Wunden an Stelle der Compresse, um Fäulniss zu verhindern.

Gekrempelte *Baumwolle* wird mit einer Mischung aus 100 Theilen Weingeist von 0,95 spec. Gewicht, 15 Theilen *Carbolsäure* und 6 Theilen fein gepulverter *Holzkohle* durchtränkt, ausgedrückt und mit einem dickflüssigen (alkoholreicheren) *Collodium* so überzogen, dass nur die Peripherie des Baumwollenballens mit einer Collodiumschicht überdeckt ist. Vor der Anwendung werden Spuren von Alkohol und Aether mit Wasser von der Oberfläche abgespült. — Hieran schliesst sich die

Blutstillende Baumwolle von Dr. Ehrle, welche Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 230) als eine werthvolle Erfindung bezeichnet, die im jüngsten Kriege ausgezeichnete Dienste geleistet hat. Dieselbe ist Baumwolle, welche mit einer Lösung von Soda ausgekocht, gut ausgewaschen, mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid getränkt und getrocknet worden ist. Sie ist sehr hygroscopisch und muss daher gut verschlossen aufbewahrt werden. Man wendet sie auf Wunden eben so an, wie Charpie, direct oder mit Gaze als Zwischenlager.

9. Linimenta. Linimente.

Linimentum saponato-camphoratum. Ueber den *Opodeldoc* hat Ludwig (Archiv der Pharmacie CXCVI, 233) alle gesetzlichen Vorschriften zu diesem Präparat, so wie alle die Ermittelungen und Ansichten von zahlreichen Apothekern der früheren bis gegenwärtigen Zeit aphoristisch zusammengestellt, um dadurch zu zeigen, wie wenig Schneider zu dem die practischen Apotheker im Allgemeinen gar sehr verletzenden Satz „Mit diesem Präparate hat sich kleingeistige Wichtigthuerei seit jeher viel zu beschäftigen gewusst", womit er den Artikel über dasselbe in seinem Commentar zur österreichischen Pharmacopoe III, 114 einleitet, berechtigt war, und wie diese Anschuldigung nur dadurch erklärlich werde, dass Schneider nie practischer Apotheker gewesen sey.

Der Artikel von Schneider über den Opodeldoc enthält offenbar viel Gutes und Richtiges, aber auch einige Angaben, die gerade keine genaue Bekanntschaft mit der Natur und der Be-

reitung desselben bekunden, und da nun einmal die Aufmerksamkeit auf diesen Artikel gelenkt worden ist, so hebt Ref. daraus nur als ein Beispiel dafür den Satz hervor „Will man die Sternchen aus dem Opodeldoc ganz fern halten, so nehme man Seife, welche kein stearinsaures Natron und keine Kalkverbindungen enthält". Allerdings wissen wir schon lange, dass die Sternchen stearinsaurer Kalk sind, sich also bei Abwesenheit von Kalk nicht erzeugen können, aber wir wissen auch, dass das Erstarren einer Seifenlösung in Alkohol zu einer Gelatine allein nur durch vorhandenes *stearinsaures Natron* bedingt ist, dass die Gelatine um so klarer und fester ausfällt, je mehr davon vorhanden und je weniger Alkohol angewandt wird, und umgekehrt um so opalisirender und leichter schmelzbar, je geringer der Gehalt davon und je mehr Alkohol man anwendet, wonach man leicht jeden Anspruch an dieses Präparat realisiren, aber völlige Klarheit und leichte Schmelzbarkeit nicht gleichzeitig gewähren kann, und wie man die Sternchen bei einer kalkhaltigen Seife leicht vermeiden kann, hat uns unter Anderen auch Schreiber (Jahresb. für 1851 S. 157) schon gelehrt.

10. Liquores. Lösungen.

Liquor natri carbolici ist eine Lösung von carbolsaurem Natron, welche unter dem Namen

Natrum carbolicum von Aerzten zuweilen verlangt wird, und wozu Schultz in Rehna eine Vorschrift gegeben hat, welche Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 457) ins Lateinische übersetzt vorlegt:

R. Natri caustici sicci P. 1

Solve in

Aquae destillatae P. 3

Liquori adde

Acidi carbolici puri P. 3

Leni calore agitandoque solutione peracta, affunde

Aquae destillatae P. 3

vel q. s. ut partes decem expleantur. Serva liquorem in lagenis obturatis, a luce remotis.

11. Pastae. Pasten.

Pasta phosphorata. Bei der üblich gewordenen Zerkleinerung des Phosphors, zufolge welcher man denselben in einem geeigneten Glase unter Wasser schmilzt, eine gewisse Menge von Magnesia carbonica zusetzt, das Glas gut verschliesst und bis zum Erkalten schüttelt, um dann den abgesetzten aus der Magnesia und fein zertheilten Phosphor gemengten milchigen Schlamm vorräthig zu halten und nach Bedürfniss mit Mehlbrei zu vermischen, erklärt Mylius (Archiv der Pharmac. CXCVIII, 216) die Magnesia car-

bonica für unzweckmässig, weil dieser alkalische Körper sehr rasch die Verwandlung des Phosphors auf Kosten von Wasser zu Phosphorwasserstoff und einer Säure von Phosphor veranlasse, welche letztere dann Kohlensäure austreibe, durch die das Glas zersprengt und die Masse daraus umher geschleudert werden könne. Dieser Uebelstand kann aber leicht vermieden werden, wenn man (anstatt der Magnesia) feines Pulver von *Talk* anwendet, welcher sich ganz indifferent verhält und das Dispensiren des mit ihm gemengten fein zertheilten Phosphors eben so gut gestattet. Anstatt des Talks kann man auch Asbest verwenden.

12. Pilulae. Pillen.

Consistenzmittel für Pillen. In der „Bunzl. Pharmac. Zeitung vom 4. Febr. 1871“ wird von einem Ungenannten das *Glycerin* als ein vorzügliches Mittel empfohlen, um bröcklige Pillenmassen plastisch und namentlich Chininpillen locker und verdaulicher zu machen, wiewohl es dabei den Uebelstand haben soll, dass die dasselbe enthaltenden Pillen nicht versilbert oder vergoldet werden könnten, weil dieser Metallüberzug bald verschwinde und die Pillen ein schlechtes Ansehen bekämen.

Hierdurch veranlasst theilt Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 51) seine Beobachtungen darüber mit. Derselbe findet diesen Zusatz, wo er geschehen darf, sehr zweckmässig, namentlich für Pillen mit organischen Pulvern und für die genannten Chininpillen. Die damit versetzten Pillen trocknen langsamer aus und werden nie so hart, dass sie intact die Verdauungswege passiren könnten. Es ist jedoch wichtig, den Zusatz weder zu gross noch zu klein zu machen; ist er z. B. zu gross, so verlieren die zu weich ausfallenden Pillen gar leicht ihre Form. Die anzuwendende Menge ist für fast jede Pillenmasse verschieden und muss dieselbe der Erfahrung des Receptarius überlassen bleiben. Pillenmassen mit vielen Wasserextracten vertragen viel weniger Glycerin, als dergleichen mit vielen Pulvern und entwässerten Salzen. Besteht z. B. eine Pillenmasse aus 3 Theilen trockner Substanz und 1 Theil Extract, so genügen in der Regel 2 Tropfen Glycerin auf jedem Abschnitt von 30 Pillen, während derselbe von Chinin- und Eisenpillen wohl 3 Tropfen beansprucht.

Gänzlich zweckwidrig und zu unterlassen ist der Zusatz von Glycerin z. B. bei den Sublimatpillen der Preuss. Militair-Pharmacopoe, welche der Arzt frisch, weich und möglichst noch mit unverändertem Sublimat haben will. Man darf daher nicht auf den Gedanken kommen, dieselben mit Glycerin vorräthig herzustellen, weil sie wohl länger weich und anscheinend frisch bleiben, der Sublimat sich aber darin durch die übrigen Ingredienzen mehr oder weniger verändert

Wenn mit Glycerin versetzte Pillen sich nicht dauerhaft versilbern oder vergolden lassen wollen, so hat dieses nach Hager

darin seinen Grund, dass der Zusatz zu gross gemacht wurde, oder dass man sie nicht erst $1\frac{1}{2}$ bis 2 Tage lang bei +20° bis 25° abtrocknen liess. Ist das letztere geschehen und der Zusatz von Glycerin nicht zu gross, so kann man sie sowohl mit Tolubalsamlack elegant lakiren, als auch nach dem Bereiben auf einer mit Gummischleim befeuchteten Fläche dauerhaft mit Silber- und Goldblättchen überziehen.

Mylius (Archiv der Pharmacie CXCVIII, 214) erklärt das Glycerin als Vehikel zu Pillen besonders in den Fällen für sehr werthvoll, wo einander sich zersetzende Ingredienzen verordnet werden, um also diese so zu schützen, dass ihre gegenseitige Verwandlung erst nach dem Verschlucken der Pillen erfolgt, indem es Pflanzenschleim und Extracte leicht erweicht und plastisch mache, aber wenig auf Salze lösend wirke. So hat er z. B. gefunden, dass eine Pillenmasse aus Argentum nitricum und Morphin, Opium oder Opiumextract sich augenblicklich schwärzt, wenn man sie mit Wasser oder Gummischleim anstösst, dagegen mit Glycerin lange weiss und weich bleibt. Vorzüglich eignet sich das Glycerin zum Anstossen von Ferrum sulpuricum und Kali carbonicum, wie gleich nachher bei den Blaud'schen Pillen specieller vorkommt.

Barnes (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 361) glaubt in einer syrupdicken Lösung von *Tartarus boraxatus* ein so vortreffliches Excipiens für Pillenmassen erkannt zu haben, dass er dieselbe nur empfehlen zu können glaubt, namentlich für Schwefel, Salpeter, Salmiak und andere Salze, Pulvis Doveri, Chloralhydrat etc. etc. Die Pillen sollen dann mit Lycopodium conspergirt werden. Als ein specielles Beispiel gibt er die Vorschrift zu einer Pillenmasse von Chloralhydrat, wozu man 1 Drachma desselben mit 3 Gran Traganthpulver und 2 Tropfen der dicken Lösung von Boraxweinstein l. a. zu einer Masse verarbeiten und aus dieser 12 Pillen formiren soll.

Conspergiren der Pillen. Das übliche Bestreuen der Pillen aus Argentum nitricum und Bolus mit Bolus findet Mylius (Archiv der Pharmac. GXCVIII, 215) unzweckmässig, weil sie dadurch ein schlechtes Ansehen bekommen, bald eckig und wie mit Moos bedeckt rauh werden. Dies alles ist nicht der Fall, wenn man sie mit feinem *Talkpulver* conspergirt, welches ja auch ganz indifferent ist. Die Pillen bekommen dadurch ein so schönes Ansehen, dass darauf aufmerksam gemachte Aerzte dasselbe sogleich beanspruchten.

Pilulae Ferri carbonici Blaudii. Bekanntlich müssen diese Pillen aus schwefelsaurem Eisenoxydul und kohlensaurem Kali hergestellt werden, und hat man vielseitig nach einem zweckmässigen Consistenzmittel geforscht und verschiedene derselben dazu empfohlen, so namentlich Honig, Traganth, Althäpulver, Gummi und Magnesia alba, in Folge welcher je nach deren willkürlicher Verwendung vom Receptarius die Pillen bald kleiner bald grösser, bald weicher und bald härter ausfielen und dann auch oft für den

Apotheker unangenehme Klagen veranlassten. Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 198) hatte sich darüber einmal kurz geäussert und namentlich den Honig für ganz practisch erklärt, bis er in Folge mehrseitiger Anfragen und Aufforderungen sich veranlasst sah, darüber Versuche anzustellen, deren Ergebnisse er in seiner Centralhalle XII, 305 mittheilt. Den Traganth hat er dazu ganz verwerflich befunden, auch erklärt er jetzt den Honig für unzweckmässig, weil derselbe bald fester bald weicher sey und weil sich auch in älterem Honig eine Säure erzeugt haben könne, welche Kohlensäure entwickele und die Pillen auftreibe. Nach allen seinen Versuchen erklärt er nun die in dem „Formulaire der französischen Militairhospitäler" gegebenen Vorschrift dazu für die beste und er legt sie in lateinischer Sprache verfasst in folgender Gestalt vor:

R. Ferri sulphurici crystallisati
Kali carbonici puri pulverati
Sacchari albi pulverati *ana partes*
Pulv. rad. Althaeae q. s.

Ferro sulphurico in pulverem subtilem redacto inmisce Kali carbonicum, inter conterendum in Mortario ferreo, donec miscela ipsa humescens satis humida appareat. Dein adde Saccharum et fortiler contunde, ut massa densa efficiatur, cui radicis Althaeae pulv. ea quantitate inmisceatur, quae ad Massam pilularem efficiendam sufficit. Fiant pilulae pond. 0,2 Grmm., Lycopodio conspergendae.

Mylius (am vorhin angef. O. findet das meist übliche Anstossen von Ferrum sulphuricum und Kali carbonicum mit Wasser und Althäpulver ganz unzweckmässig, weil sich dabei die beiden Salze unter Verflüssigung umsetzen und nachher die Pillen in Folge der Oxydation des kohlensauren Eisenoxyduls hart und braun werden. Diese Uebelstände treten aus dem vorhin nach Mylius aufgestellten Grunde nicht ein, wenn man Glycerin als Excipiens wählt (man wird hier aber wohl einen bis zu $\dot{F}e\ddot{S}+\dot{H}$ entwässertem Eisenvitriol — S. 258 — anwenden müssen). Die Pillen bleiben dann, weil keine Umsetzung der Salze stattfindet, weich, grünlich weiss, und oxydiren sich auch nicht leicht.

13. Pulveres. Pulver.

Pulvis Fructus Foeniculi. Bekanntlich sind die Fenchelfrüchte wegen ihres grossen Gehalts an Oel so schwierig zu pulverisiren, dass man durch das gewöhnliche Stossen kein feines Pulver daraus herstellen kann, und dass Mohr in seiner pharmaceutischen Technik dazu selbst eine Art Mühle mit senkrecht laufenden Steinen empfiehlt, die aber wegen ihrer Kosten etc. nur für die Bereitung von Pulvern im Grossen vortheilhaft angewandt werden kann, und welche, wie nun Kalbrunner (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 390) gefunden hat, für das Fenchelpulver auch entbehrlich ist, wenn man die Früchte zuerst gröblich pulvert, das grobe Pulver fest in einen Papierbeutel packt und wenigstens 1/2

Jahr darin verwahrt; es hat dann seine fettartige und packige Beschaffenheit so verloren, dass man es nun ohne weiteres vorheriges Trocknen leicht und sehr fein pulverisiren kann. Das Pulver soll durch das Trocknen kein flüchtiges Oel eingebüsst haben und noch seine volle medicinische Wirksamkeit besitzen.

Pulveres Chinae. Aus dem S. 82 d. B. nach Medin mitgetheilten Resultat folgt, dass das Pulver von einerlei Chinarinde im Gehalt an Chinabasen sehr verschieden seyn kann, wenn man die Rinden mehr oder weniger und nicht ganz durchs Sieb stösst und wenn man die dabei der Reihe nach dadurch abgeschlagenen Portionen in verschiedene Gefässe bringt, in der Art, dass die erste Portion am reichsten ist und die folgenden Portionen immer ärmer an Chinabasen werden, wie solches die Resultate deutlich ausweisen, welche Medin bei der Prüfung mehrerer aus verschiedenen Apotheken entnommenen Chinapulverproben bekam. Es ist ferner nicht mehr unbekannt, dass man wenigstens bei der fabrikmässigen Herstellung schlechtere und leichter pulverisirbare Chinarinden anwendet, derselben auch wohl bei der Chininfabrikation abfallende Rindenrückstände und selbst ganz fremde Pflanzentheile zusetzt. Bis auf die von Hager (Jahresb. für 1869 S. 420) nachgewiesene Nothwendigkeit einer genauen Prüfung dieser Pulver auf den Gehalt an Chinabasen glaubte man allen jenen wesentlichen Uebelständen nur durch Selbstbereitung der Pulver in Apotheken nach gesetzlichen Vorschriften entgehen zu können. Da nun aber *einerseits* die Bereitung der Pulver in Apotheken dennoch leider immer mehr abhanden gekommen und auch Hager's Prüfung vielleicht wegen zu grosser Umständlichkeit unberücksichtigt geblieben zu seyn scheint, und *anderseits* nunmehro in der neuen Methode von Hager ein genaues und so expedites Prüfungsverfahren vorliegt, dass es selbst bei Apotheken-Visitationen ausgeführt werden kann, so hält Almén (Upsala Läkareförenings Förhandlingar VI, 278) die Zeit bereits für gekommen, wo man nicht allein die richtige Beschaffenheit der Chinarindenpulver zu verlangen, sondern auch dieselbe durch Prüfung nach Hager's Methode zu controliren berechtigt sey, um damit namentlich der betrügerischen Industrie ein Ende zu machen.

Pulvis Rhei. Ueber das *Rhabarberpulver* hat Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 259) die Beobachtung gemacht, dass Droguisten durch Insecten zerfressene oder durch Feuchtigkeit etc. verdorbene Rhabarber mit etwas gesunder Rhabarber zusammen auf Mühlen zu Pulver präpariren lassen und diesem durch Beimischung des Pulvers von Curcumawurzeln ein gutes Ansehen ertheilen, welche letztere Verfälschung auch schon von Opwyrda (Jahresb. für 1868 S. 418) nachgewiesen worden ist. Zur Entdeckung dieses Betrugs empfiehlt Maisch ein wenig von dem Pulver mit starkem Alkohol zu digeriren, und den Auszug zu filtriren. Derselbe ist dann von reiner und guter Rhabarber gelb-

braun, aber heller gelb, wenn Curcumapulver zugegen ist, und in dem letzteren Falle bewirkt eine starke Lösung von Borax eine tief braunrothe Färbung des Auszugs. Bringt man nach dem Zusatz von Borax noch reine Salzsäure im starken Ueberschuss hinzu, so nimmt der Auszug von reiner Rhabarber sogleich eine hellgelbe Färbung an, während dieselbe bei Gegenwart von Curcuma einen Stich ins braunrothe bekommt. Diese sehr characteristische Reaction beruht auf dem Einfluss der durch die Salzsäure freigemachten Borsäure auf das Curcumin (Jahresb. für 1870 S. 47), weshalb Opwyrda die Reaction mit nur freier Borsäure hervorzubringen empfiehlt.

Pulvis Sinapis albae. In dem sogenannten *gelben Senfpulver* des amerikanischen Handels, ob in England oder in Amerika präparirt, hat Maisch (am angef. O.) ebenfalls stets eine Beimischung von Curcumapulver gefunden, die sich schon durch die schöne gelbe Farbe desselben zu erkennen gibt, während das Pulver des reinen weissen Senfs bekanntlich eine graulich gelbe Farbe besitzt. Zur Nachweisung des Curcumapulvers empfiehlt Maisch dieselbe Prüfung, wie vorhin bei dem Rhabarberpulver angegeben worden. Der reine weisse Senf gibt mit Alkohol einen trüben Auszug, der durch Boraxlösung hellgelb, aber nach dem Zusatz von Salzsäure farblos oder weisslich wird, während der Auszug, wenn Curcuma vorhanden ist, gelb gefärbt erscheint, durch die Boraxlösung braunroth wird und dann durch Salzsäure auch braunroth bleibt Diese Verfälschung muss um so mehr missbilligt werden, weil der Zusatz von Curcumapulver sehr bedeutend gemacht und die mangelnde Schärfe dann durch zugefügten spanischen Pfeffer ergänzt worden seyn kann.

Farina seminis Lini. Aus der Productionsweise des *Leinsamens*, der *Presskuchen* davon (Placenta seminis Lini) und des *Pulvers* oder *Mehls* von dem letzteren in Russland, Nordamerika, Indien, Sicilien, England etc. weist Greenish (The Chemist and Druggist. London 15 Aug. 1871 p. 246) entschieden nach, dass das *Leinsamenmehl* der englischen Handlungen den Forderungen der Pharmacopoen meist nicht entsprechen kann, und da solches auch wohl nicht selten anderswo der Fall seyn dürfte, so glaube ich das Folgende darüber hier anführen zu sollen.

Abgesehen davon, dass der Leinsamen sich nicht in den verschiedenen Ländern gleich gut entwickelt, so wird er bei der Erndte nicht genügend von fremden Samen (z. B. von Cuscuta Epilinum, Sinapis arvensis, Brassica Rapa, Gräsern etc.) rein gehalten, ja selbst mit denselben noch weiter verfälscht, so dass man 1864 in England selbst eine „Linseed Association" einsetzte, welche den impertirten Leinsamen nur dann zulassen durfte, wenn er höchstens 4 Proc. fremder Substanzen enthielt. Unter den Beimischungen verdient natürlich insbesondere der Same von Senf berücksichtigt zu werden, weil er den aus dem Leinmehl bereiteten Ca-

taplasmen einen reizend wirkenden Körper mittheilen und dem Zweck damit gerade entgegen seyn würde.

Ursprünglich wandte man dazu nur das direct durch Stossen oder Mahlen des Senfsamens erhaltene Pulver an, und wurde dasselbe aus guten und auf Reinheit geprüften Leinsamen selbst hergestellt, so konnte man damit beruhigt seyn. Nun aber zeigte sich, dass dasselbe nicht vorräthig gehalten werden konnte, weil es wegen seines grossen Oelgehalts in der von Pelouze (Jahresb. für 1855 S. 134) so schön erklärten Weise sehr bald ranzig und übelriechend wurde, in Folge dessen die meisten neueren Pharmacopoeen das weniger ölhaltige Pulver sanctionirt haben, welches durch Zerstossen der sogenannten Leinölkuchen aus Oelmühlen erhalten wird, und dabei nur vor den sogenannten Rübölkuchen warnen. Abgesehen davon, ob der geringere oder grössere Gehalt an Oel bei der Anwendung eine bedeutungsvolle Rolle spielt, und dass man die Rübölkuchen zu vermeiden wohl leicht im Stande seyn dürfte, so ist nach den vorhin vorgelegten Verhältnissen eine beruhigende Prüfung auch der wahren Leinölkuchen und des Pulvers davon nicht so leicht und einfach, weil der Oelmüller die fremden Samen in den eingekauften Leinsamen wohl nicht so genau berücksichtigen dürfte, wie es für den Arzneigebrauch doch wohl nöthig erscheint, wozu natürlich nichts anders übrig bleibt, als eine mikroscopische Untersuchung sowohl der Leinsamenkuchen als auch des etwa eingekauften Pulvers davon, wobei Rücksicht genommen werden muss auf die Form und Grösse etwa nicht verletzter Samen und auf die Beschaffenheit der Zellen, der Stärkekörnchen, der Schalenstücke etc. etc.

Die gegenwärtig vorzugsweise aus New York und Marseille nach England importirten Leinölkuchen sind getrocknet, weil sie sonst die Reise nicht würden machen können, ohne zu verderben; die in England erzielten Presskuchen von Leinsamen enthalten dagegen etwa 10 Procent Wasser, was bei den Presskuchen aus unseren Oelmühlen wohl eben so sehr der Fall seyn dürfte. Aus den angeführten Gründen kann mit beiden aber nicht den gesetzlichen Vorschriften gehörig entsprochen werden, und bleibt daher, wenn man allen Schwierigkeiten zur Beruhigung einfach entgehen will, nichts Anderes übrig, als die Selbstbereitung aus einem guten, von fremden Beimischungen freien Leinsamen, wenn man ihn haben kann, aus Bombay in Indien oder aus Sicilien, welche beiden Sorten von Greenish für die besten erklärt werden.

Verlangt nun die gesetzliche Vorschrift das direct daraus bereitete Pulver, so stosse man jedes Mal so viel davon, wie verordnet wird, weil es beim Verwahren bald ranzig wird.

Wird dagegen das Pulver eines Presskuchens davon vorgeschrieben, was sich wenigstens in gut schliessenden Gefässen etwas länger brauchbar erhält, so räth Greenish mit Recht, dass man den Leinsamen möglichst fein zerstampfe, aus dem Pulver das Oel *kalt* möglichst abpresse, den Presskuchen zerstosse und das Pulver durch Absieben von Schalstücken befreie.

14. Sapones. Seifen.

Sapo niger. Im „Chemischen Centralblatt 3 Folge II, 64“ wird mitgetheilt, dass die *schwarze Seife* sehr häufig mit 20 bis 25 Procent von der im Preise viel niedriger stehenden *Stärke* so verfälscht werde, dass man ihr diese Beimischung ohne Weiteres nicht ansehen könne, dass es aber zu ihrer Erkennung schon hinreiche, eine stecknadelkopfgrosse Menge von der Seife unter einem Mikroscop zu betrachten, indem man dann leicht Hunderte von aufgequollenen Stärkekörnchen zu sehen bekomme. Zu einer quantitativen Ermittelung löst man eine gewogene Menge der Seife in kaltem 85procentigen Alkohol auf, wobei die Stärke zwar etwas schmutzig gefärbt, aber leicht durch Jod erkennbar zurückbleibt, und dann nach dem Abwaschen mit Alkohol und Trocknen gewogen werden kann.

15. Spiritus abstractitii.

Spiritus Formicarum. Ueber dieses Präparat und über die von der Ph. bor. an Stelle desselben gesetzte

Tinctura Formicarum (Jahresb. für 1870 S. 485) spricht Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 99) den Wunsch aus, dass man diese aus der alten medicinischen Volksschule herstammenden Ameisenpräparate nicht mehr wieder in die in Aussicht stehende deutsche Pharmacopoe aufnehmen oder, wenn man sie nicht entbehren zu können glaube, durch Mischungen mit künstlich erzeugter Ameisensäure ersetzen möge, um so mehr, da die Ameisensäure bald ein billiger Handelsartikel werden würde, indem Aerzte doch wohl bald nur ein aus Chloralhydrat bereitetes Chloroform verlangen dürften. (Vgl. S. 365 dies. Ber. den Art. „Chloroformum“).

Würde diese Gewinnungsweise der Ameisensäure auch nicht zugänglich werden, so könnte man sie ja leicht und in beliebigen Mengen aus der Oxalsäure (Jahresb. für 1870 S. 336) dazu herstellen, und ihrer Anwendung zu den Präparaten von Ameisen würde auch wohl nichts im Wege stehen, wenn, wie Hager anzunehmen scheint, die Ameisensäure das alleinige Wirksame der beiden aus Ameisen vorschriftsmässig bereiteten Präparate wäre, was aber Ref. noch nicht so ausgemacht erscheint.

Hager's Ansichten liegt Mitleid mit den Ameisen zu Grunde und möchte er gern diesen armen Thieren den qualvollen Tod ersparen, welchen ihr Einfangen und Verwenden zu jenen Präparaten im Gefolge hat, so wie auch die Beschränkung der Nützlichkeit dieser Thiere für die Bäume in Wäldern; der Forstwirth, sagt er, hegt und pflegt die Ameisenhaufen, nicht um zur Bereitung überflüssiger Medicamente ausgeraubt und zerstört zu werden, sondern damit die Ameisen den Bäumen schädliche Raupen und Insecten vertilgen. Ein Ueberhandnehmen der Ameisen verhindern schon die Vögel.

16. Suppositoria. Stuhlzäpfchen. Vaginalkugeln.

Diese bei uns noch selten gebräuchliche und fast nur auf Seifenzäpfchen beschränkte Arzneiform hat in neuester Zeit in England und Nordamerika eine wichtige Erweiterung und in dieser eine so allgemeine Anerkennung erfahren, dass man sicher auch in deutschen Landen davon Gebrauch machen wird und damit stellenweise auch schon begonnen hat. Diese Erweiterung besteht nämlich darin, dass man nicht bloss, wie früher, Purgirmitteln die Gestalt von Zäpfchen ertheilt, sondern Medicamente, wie Morphin, Opiumpulver, Jodkalium, Gerbsäure etc. etc., welche nach dem Verschlucken im Magen, besonders bei schwacher Verdauung nicht selten sehr unerwünschte Nebenwirkungen im Gefolge haben, mit einem geeigneten Vehikel zu Zäpfchen formt, um diese per anum in den Mastdarm und in die Vagina einzuführen etc.

Während die Bestimmung der Art und Dosis solcher Heilmittel dem Arzt überlassen bleiben muss, handelt es sich in Apotheken um das geeignetste Vehikel für dieselben und um die Herstellung der Zäpfchen in den verlangten Gestalten.

Man hat nun verschiedene Mischungen und Substanzen, namentlich starre Fette dazu erprobt und angewandt, aber Wright (Americ. Journ. of Pharmac. 3 Ser. XVIII, 197) und Dr. Schmidt (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXVI, 90) erklären nach ihren unabhängig von einander angestellten Versuchen die reine *Cacaobutter* ohne alle anderen Zusätze einstimmig für das zweckmässigste und beste Vehikel. Man ertheilt derselben durch und durch in angemessener Wärme diejenige Consistenz, um die vorgeschriebenen Arzneikörper gleichförmig incorporiren und die Mischung dann formen zu können. Die festen Arzneikörper werden als feine Pulver eingearbeitet, und muss namentlich Pulvis Opii sehr trocken und fein seyn. Auch lassen sich weiche oder erweichte Extracte damit zusammenkneten. Wright schlägt vor, die Arzneikörper mit ein wenig kalter und zerriebener Cacaobutter zusammen zu reiben und diese Mischung mit dem übrigen erweichten Cacaofett zu vereinigen, aber Schmidt spricht sich dagegen aus.

Man verlangt diese Zäpfchen kugelförmig, kegelförmig und olivenförmig, vorzugsweise in der letzteren Gestalt und von 30 bis 40 Gran Gewicht. Zu dieser Formung hat man den Höllensteinformen ähnliche Geräthschaften von verschiedenen Metallen, Elfenbein, Porcellan und Holz herstellen lassen und in Gebrauch gezogen, und hat Dr. Schmidt in Edenkoben solche am zweckmässigsten befunden, wie er sie von Holz verfertigen lässt und wie er sie von einem darin geübten Drechsler gern herstellen lassen und gegen Vergütung versenden will, wenn man sich darum an ihn wendet. Dieselben sind sehr billig zu beziehen und halte ich die die Benutzung dieser Quelle für besser, als wenn man sie sich nach der Beschreibung vielleicht unbrauchbar herstellen lassen

wollte, daher ich diese hier weglasse, und bemerke nur, dass man die Form nicht mit Pulvern auspudern, sondern mit Oel ausreiben soll.

Hahn (Hager's Pharmac. Centralhalle XII, 457) findet es zweckmässig, dem Cacaofett im Sommer $^1/_5$ und im Winter $^1/_4$ Mandelöl zuzusetzen, weil die Zäpfchen sonst zu hart und spröde werden. Die einige Uebung erfordernde Bereitung der Zäpfchen geschieht nach ihm zweckmässig auf folgende Weise:

Zunächst verfertigt man dazu die Formen, indem man z. B. für 3 bis 4 Grammen schwere Zäpfchen aus mittelmässig starkem glatten Papier quadratische, etwa 8 Quadratcentimeter messende Stücke herstellt, diese von der einen Ecke bis zur entgegengesetzten Ecke so durchschneidet, dass aus jedem Stück zwei dreieckige Stücke entstehen, die man dann mit ihren breiteren Enden nach oben zu und unten spitz und geschlossen ausgehenden Tuten über einander dreht, um dieselben mit etwas eingeknickter Spitze neben einander in Leinsamenpulver, womit eine flache Schale oder ein anderes Gefäss lose gefüllt worden ist, so einzuschieben und das Pulver aussen anzudrücken, dass, wenn man den Finger aus dem Tütchen herauszieht, dieses seine Form behält und das Papier sich nicht zurückrollt. Diese Formen sind dauerhaft genug, sie laufen nie aus, und Wachspapier eignet sich weniger gut dazu.

Nun schmilzt man das im Sommer mit $^1/_5$ und im Winter mit $^1/_4$ Mandelöl versetzte Cacaofett langsam der Art, dass man vom Feuer nimmt, wenn etwa $^1/_6$ davon noch ungeschmolzen ist, um dieses dann in den geschmolzenen $^5/_6$ von selbst zergehen zu lassen, so dass die Fettmasse keine höhere Temperatur bekommt, als eben zu ihrem Schmelzen erforderlich ist. Ist die Fettmasse nur wenig stärker erhitzt, so kann sie im Sommer 2 Stunden brauchen, ehe sie fest wird, selbst wenn sie auch schon ganz kalt scheinen mag. Die dann ganz gleichförmig flüssige Fettmasse wird des schnelleren Erkaltens wegen in eine andere Porcellanschale fliessen gelassen, darin gerührt, bis sie dickflüssig geworden, und nun in die Formen vertheilt. War die Fettmasse nicht überhitzt, so erfolgt das Dickflüssigwerden und auch darauf das Erstarren in den Tütchen sehr rasch. Wird die Fettmasse fest, ehe sie in die Tütchen einfliessen gelassen werden konnte, so rührt man darin mit einem erwärmten Pistill umher, wodurch sie leicht wieder fliessend wird. Die erstarrten Zäpfchen können darauf nach $^1/_4$ oder $^1/_2$ Stunde sehr leicht durch Abziehen des Papiers gesammelt werden. Sind Zäpfchen mit in Wasser löslichen oder mehr oder weniger flüssigen Ingredienzen verordnet, so werden dieselben zuerst in einem zweiten Schälchen mit wenig Glycerin verrieben, dann schwach erwärmt, um eine theilweise Lösung in oder innigere Bindung an das Glycerin zu bewirken, und nach dem Erkalten der geschmolzenen Cacaofettmasse incorporirt. Trockne pulverförmige Substanzen werden einfach mit einem kleinen Theil des zur Bearbeitung der Zäpfchen nöthigen Mandelöls verrieben.

Trockne und in Wasser lösliche Arzneikörper, wie Morphinsalze, Extractum Opii, Extractum Ratanhiae etc., werden mit Glycerin verrieben, erwärmt etc.

17. Syrupi. Syrupe.

Syrupus Asae foetidae. Diesen Syrup bereitet Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 396) nach folgender zweckmässig befundenen Formel:

Man verreibt 2 Drachmen reiner, ausgesuchter Thränen von Stinkasant l. a. mit einer hinreichenden Menge von Wasser zu einer richtigen Emulsion, fügt $^1/_2$ Unze 3faches Orangeblüthwasser hinzu und löst ohne alle Erwärmung 6 Unzen Zucker darin auf. Dieser Syrup ist weiss und undurchsichtig und setzt erst bei langem ruhigen Stehen einen Theil des Harzes von Stinkasant in Gestalt eines Schaumes ab, der sich in Berührung mit der Luft röthlich und später tief roth färbt. Dieser Schaum kann aber durch Schütteln leicht wieder einemulsirt werden und färbt, wenn er an der Luft schon roth geworden, auch den Syrup, aber entsprechend heller roth. Die Anwendung dieses Syrups zieht Maisch der einer blossen Emulsion des Stinkasants bei Weitem vor.

Syrupus Rubi Idaei. Ueber die Bereitung des *Himbeersyrups* bringt Ludwig (Archiv der Pharmacie CXCVI, 243) eine Reihe von früheren Angaben in Erinnerung, und referirt über eine ihm brieflich von Schmidt in Weida mitgetheilte Bereitungsweise desselben, bei der eine Filtration des Safts umgangen wird:

Die zerquetschten Früchte werden bei warmem Wetter 2 und bei kühlerem Wetter 3 bis 4 Tage lang an einem temperirten Orte, z. B. auf der Materialkammer der Gährung überlassen, der nun abgepresste Saft in einem blanken kupfernen Kessel auf +80 bis 90° erhitzt, dann mit $^1/_{600}$ eines von Staub gereinigten Caraghens durchrührt, noch kurze Zeit erhitzt und nun durch gute, reine, grobe Leinwand colirt. Hierauf lässt man den Saft 2 bis 3 Tage lang ruhig sedimentiren, giesst ihn klar ab und kocht ihn mit der nöthigen Menge von Zucker einmal auf. Das Product ist dann schön roth, klar, wohlschmeckend und angenehm riechend, und fand Ludwig eine ihm mitgetheilte Probe noch im April eben so schön als beim Empfang im vorhergehenden Sommer.

Die zum Schluss von Ludwig in Erinnerung gebrachte Analyse dreier Sorten von Himbeeren von Gallenkamp, Zervas und Lenssen ist schon im Jahresberichte für 1857 S. 78 mitgetheilt worden.

Syrupus Natri hypophosphorosi. Der „Sirop d'hypophosphite de Soude du Dr. Churchill, préparé par Schwann, Pharmacien, 12 rue Castiglione, Paris", wie derselbe als Specialität in Flaschen mit 250 C.C. zu 4 Franken angeboten wird, ist von van

der Burg (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmac. in Nederland 1871 p. 330) untersucht worden und hat derselbe gefunden, dass der Syrup völlig gleich beschaffen erhalten wird, wenn man 1 Gramm unterphosphorigsaures Natron in 200 Grammen Syrupus simplex auflöst.

Das unterphosphorigsaure Natron, welches van der Burg besitzt, enthielt nach seiner Analyse 4,8 Proc. Wasser, 5,1 Proc. schwefelsaures Natron und 0,8 Proc. Chlornatrium, aber der Syrup von Churchill enthielt ebenfalls die beiden letzteren Salze (vgl. Jahresb. für 1867 S. 228).

Syrupus Calcariae phosphorico-lacticae. Für diesen Syrup gibt Hager (Pharmaceutische Centralhalle XII, 7) die folgende lateinisch verfasste Vorschrift:

R. Calcariae lacticae P. 2.
Solve in
Aquae destillatae P. 60.
Liquori inter agitationem instilla
Acidi phosphorici (P. sp. 1,13) P. 7.
Sepone per aliquot horas et saepius agita, dein, ut liquor perfecte limpidus efficiatur, guttatim adde.
Acidi phosphorici q. s.
Tum filtra, filtrum postremo
Aquae destillatae
paululo eluendo, donec sint
Colaturae P. 70.
collectae. Colaturae ingestis
Sacchari albi P. 130
fiat calore balnei aquae Syrupus.

Syrupus simplex. Macdonald (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 498) hat gefunden, wie sicher auch viele andere Practiker, dass dieser Syrup viel schöner ausfällt, wenn man ihn mit *kaltem Wasser* herstellt, und er beschreibt dazu einen Apparat, worin er den Syrup kalt bereitet, dessen Construction hier zu erörtern aber wohl überflüssig seyn dürfte.

Bei dieser Gelegenheit glaubt Ref. daran erinnern zu sollen, dass alle Syrupe, wenn man sie in möglichst niedriger Temperatur herstellt, viel schöner ausfallen, namentlich auch reiner süss schmeckend und haltbarer in allen den Fällen, wo die mit dem Rohrzucker in Syrupe zu verarbeitende Flüssigkeiten solche Körper (besonders Säuren) enthalten, welche den Zucker in den gährungsfähigen Traubenzucker verwandeln.

18. Tincturae. Tincturen.

Tincturae Chinae. Schon S. 82 d. B. habe ich darauf hingewiesen, wie Medin die vortrefflich befundene Methode von Hager zur Bestimmung der Chinabasen in Chinarinden auch zur Prüfung

der officinellen Chinatincturen völlig geeignet erkannt hat, um zu erfahren, ob dieselben mit einer guten China und mit der richtigen Quantität davon bereitet worden sind, worüber Farbe, specif. Gewicht etc. keine entscheidende Auskunft geben können.

Die neue schwedische Pharmacopoe enthält nur Vorschriften für 2 Tincturen, welche beide mit der China Calisaya bereitet werden sollen, und zwar eine *Tinctura Chinae simplex* aus 1 Th. der China mit 5 Theilen Weingeist von 0,901 bis 0,905 spec. Gewicht, und eine *Tinctura Chinae composita* aus 8 Theilen der China, 3 Theilen Enzianswurzel und 3 Th. Flavedo Aurant. mit 70 Theilen Weingeist von derselben Stärke.

Es zeigte sich dabei sehr bald, dass diese Tincturen nicht direct mit der Pikrinsalpetersäure versetzt und gefällt werden können, weil die Salze derselben in dem Weingeist löslich sind, und weil der etwa entstehende Niederschlag sehr unrein ausfällt, zumal da das Wasser, worin die Säure gelöst wird, schon einen Niederschlag in beiden Tincturen bewirkt. Auch mit Schwefelsäure stark angesäuertes Wasser bewirkt darin einen reichlichen, flockigen, gelbrothen Niederschlag, der wahrscheinlich ein Gemisch von Chinaroth und Chinovin ist. Beide Tincturen müssen daher für die Fällung mit der Lösung von Pikrinsalpetersäure in Wasser auf folgende Weise vorbereitet werden:

Man macht die Tincturen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure sauer, verdunstet sie zur Entfernung des Alkohols auf 1/4 bis 1/5 zuletzt unter Umrühren, verdünnt nun mit Wasser und lässt erkalten. Schon während des Verdunstens scheidet sich eine schwarzbraune Masse (Chinaroth) und darauf beim Verdünnen mit Wasser nochmals ein graurother flockiger Niederschlag (Chinovin) ab. Nachdem dann beide Abscheidungen abfiltrirt und der Rückstand nachgewaschen worden, hat man ein etwas roth gefärbtes, durch Wasser nicht mehr fällbares, saures Filtrat, welches nun direct mit der Lösung von Pikrinsalpetersäure in Wasser ausgefällt werden kann, und hat Medin durch anderweitige Versuche sich überzeugt, dass durch die erörterte Vorbereitung der Gehalt an Chinabasen in den Tincturen nicht verändert oder vermindert wird. Die Fällung kann maassanalytisch oder, um dabei nicht das spec. Gewicht der Tincturen äquilibriren zu müssen, besser mit abgewogenen Mengen davon ausgeführt werden. Selbstverständlich muss auch die zur Vorbereitung angewandte Menge der Tincturen und das davon vorbereitet erhaltene Filtrat gemessen oder gewogen werden.

Auf diese Weise ermittelte Medin in der Tinctura Chinae composita 0,32 und 0,30 und in der Tinctura Chinae simplex 0,38 Gewichtsprocente Chinabasen, wonach die dazu angewandte Königschina für die erstere Tinctur 2,8 und 2,62 und für die letztere nur 1,9 Proc. Chinabasen enthalten haben würde, woraus zu folgen scheint, dass bei der Bereitung die Chinabasen nicht völlig ausgezogen werden, indem eine zulässige China regia doch wohl mehr davon enthält. (Jedenfalls müssen Herausgeber von Pharmacopoeen

für eine richtige Beurtheilung der Resultate feststellen, wie viel Chinabasen in der Chinarinde enthalten seyn sollen, und wie viel davon in die nach ihren Vorschriften bereiteten Tincturen übergegangen seyn muss).

Tinctura Jodi decolor s. decolorata. Die im Jahresberichte für 1869 S. 428 mitgetheilte Bereitungsweise dieser Tinctur von amerikanischen Pharmaceuten findet Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 423) unzweckmässig, weil sie so sehr zeitraubend ist. Es erzeugt sich nämlich, wie ich schon im citirten Jahresberichte anführte, Jodammonium und der sogenannte Jodstickstoff (Dijodimid) = NHJ^2, und ist es der letztere Körper, welcher so lange Zeit in Anspruch nimmt, um sich weiter in farblose Producte zu verwandeln, worauf die farblose Tinctur eine Lösung von *Jodammonium*, *Aethyljodür* = $C^4H^{10}J$, *jodwasserstoffsaures Triäthylamin* = $C^{12}H^{30}N + HJ$ und überschüssigem Ammoniak (auch etwas Salmiak, wenn man den Ueberschuss des Ammoniaks durch Salzsäure ausgefällt hatte) in Alkohol ist. Hager empfiehlt daher für dieselbe die folgende lateinisch abgefasste Vorschrift:

R. Jodi puri
Natri hyposulphurosi
Aquae destillatae ana Grmm. 20.

In Curcurbitam vitream inmissa leni calore digere interdum agitando, donec solutio peracta fuerit, tum affunde

Liquoris Ammonii caust. spirit. Grmm. 32.

et mixturae per aliquot momenta agitatae inmisce

Spir. Vini rectificatissimi Grmm. 150.

Sepone loco frigido per dies duos et filtra.

Sit liquor limpidus, coloris expers, odoris proprii, paullulum ammoniacalis, ponderis specifici 0,940—0,945.

Dieses mithin schon in 2 Tagen fertige Präparat enthält ausser den vorhin genannten Körpern ein wenig Jodnatrium und schwefelsaures Natron. Das jodwasserstoffsaure Triäthylamin darin setzt sich allmälig um in Aethyljodür und Triäthylamin.

Tinctura Kino. Bekanntlich hat diese Tinctur die unangenehme Eigenschaft, durch Verwandlung des aus dem Kino sich mit lösenden Pektins bald zu gelatiniren und unbrauchbar zu werden. Wood (American Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 344) scheint nun in einem Zusatz von Glycerin ein Mittel gefunden zu haben, jene Veränderung zu verhindern. Man soll nämlich 8 Unzen eines Alkohols von 0,835 spec. Gewicht mit 4 Unzen Wasser und 4 Unzen Glycerin vermischen und mittelst dieser Mischung ein Gemenge von $1^1/_2$ Unze fein pulverisirtem Kino und $1^1/_2$ Unze reinem Sand in einem Verdrängungsgefäss deplacirend extrahiren.

Wood liess eine so hergestellte Tinctur in einem offenen Glase in Berührung mit der Luft stehen, bis $^2/_3$ von derselben abgedunstet waren, ohne dass das noch übrige $^1/_3$ eine Neigung zum Gelatiniren zeigte, mithin noch völlig klar und flüssig war. Er glaubt, dass man auch die Verhältnisse der 3 Ingredienzen zum Extrahiren be-

liebig abändern könne, so wie auch, dass man in ähnlicher Weise noch andere Tincturen, welche zum Gelatiniren eine Neigung zeigten, wie z. B. Tinctura Catechu, haltbar herzustellen im Stande seyn werde.

Tincturae Opii. Nachdem man, gleichwie in Frankreich (Jahresb. für 1867 S. 121), auch in Nordamerika angefangen hat, die eigenthümlichen dort gebräuchlichen flüssigen Präparate aus Opium mit einem bestimmten Gehalt von Morphin herzustellen, und auch von Squibb und Anderen ein Verfahren zu ermitteln gesucht worden ist, um diesen Endzweck zu erreichen, empfiehlt Rother (Chicago Pharmacist IV, 152) nun den folgenden einfacheren und practischeren Weg dazu:

Zunächst erschöpft man ein vorliegendes und dafür bestimmtes Opium mit dem Vehikel, womit das flüssige Präparat aus demselben hergestellt werden soll, und bestimmt in dem erhaltenen Auszuge die Menge des Morphins quantitativ, welche durch das Vehikel in denselben gekommen ist, und zwar nach dem von Rother (S. 116 d. Ber.) angegebenen Verfahren mit der Abänderung, dass ein spirituöser oder weiniger Auszug erst durch Verdunsten von allen Weingeist befreit und die dabei sich darin abscheidende harzige Masse entfernt wird, ehe man ihn mit dem zweifach kohlensaurem Natron versetzt, sonst in gleicher Weise weiter operirt (Bei einem Ausziehen des Opiums mit Wasser fand Rother diese vorherige Absonderung nicht erforderlich, weil das, was sich bei dem Verdunsten des Wasserauszugs abschied, nur sehr wenig betrug, und nachher durch das Waschen mit Wasser, Spiritus und Aether genügend zu entfernen seyn soll).

Ergibt dann eine richtige Berechnung, dass durch das Opium eine geringere Menge von Morphin in das Präparat (z. B. weniger als 4 Gran in die „Laudanum" und „Liquor Opii compositus" genannten Arzneiformen) gelangen würde, so soll das Deficit durch reines Morphin ergänzt werden (offenbar würde von dem Opium, wenn es reichhaltiger an Morphin wäre, so viel weniger angewandt werden müssen, wie eine äquilibrirende Berechnung ausweist, was aber Rother nicht bemerkt).

Wollte man nun auch gerade nicht die Bestimmungsweise des Morphins von Rother wählen, so ist doch sein Princip für die Arzneiformen, insoforn der Morphingehalt des Opiums nicht allein maassgebend seyn kann, weil er durch verschiedene Menstrua und Behandlungsweisen damit mehr oder weniger daraus aufgenommen wird, wohl ein Richtiges, wenn man den Gehalt nicht in den fertigen Präparaten ermitteln und einen etwaigen Mehrgehalt durch Verdünnen und einen Mindergehalt durch Morphin ausgleichen will. Soll aber eine derartige gewiss zeitgemässe Verbesserung ins Leben kommen, so muss sie nun auch von allen neuen Pharmacopoeen gesetzlich gemacht werden, indem bei solchen Präparaten das äussere Ansehen, spec. Gewicht etc. eben so wenig den immer gleichen Werth sicher bekunden, wie eine Abschätzung nach der dazu vorgeschriebenen Menge von probehaltigem Opium.

Tinctura Rhei aquosa. Ueber diese so häufig nach allen Seiten besprochene und reformirte Tinctur ist von Ludwig eine interessante und 45 Druckseiten in Anspruch genommene Monographie bearbeitet und in dem „Archiv der Pharmacie CXCV, 1" mitgetheilt worden, worin Derselbe von den frühesten Zeiten an bis zur Gegenwart alle Vorschriften zur Bereitung derselben, Verbesserungsvorschläge, Ansichten etc. in Pharmacopoeen, Dispensatorien, Zeitschriften, Broschüren etc. gesammelt, aphoristisch abgehandelt und in chronologischer Reihenfolge vorführt. Die Angaben darüber seit dem Jahr 1840 sind in den vorhergehenden Jahresberichten immer referirt worden und in Betreff der früheren Arbeiten muss ich hier auf die Abhandlung verweisen.

Die Ursache der zahlreichen Wiederholungen in den Angaben und Ansichten, welchen wir über diese Tinctur in der neueren Literatur begegnen, erkennt Ludwig wohl ganz richtig in der Unkenntniss der neueren Autoren mit den älteren Arbeiten darüber, und bezweckt er mit seiner Abhandlung vorzugsweise, solche Wiederholungen fortan zu vermeiden.

Ludwig stellt dann zum Schluss alle Bestandtheile auf, welche bis jetzt bei chemischen Studien in der Rhabarber gefunden worden sind, erkennt in dem Gehalt an Proteinstoffen, Pektinkörpern und Stärke vorzugsweise die Ursache des so leichten Verderbens der Tinctur, tritt wegen der ungleichen Zweckmässigkeit des Zusatzes von kohlensaurem Kali zu der Rhabarber vor dem Ausziehen mit Wasser oder erst zu dem colirten Auszuge der von mir in den Jahresberichten für 1862 S. 215 und für 1865 S. 200 ausgesprochenen Ansicht unbedingt bei, und hält es auf Grund aller bisherigen Erfahrungen für rationell und zweckmässig, die Tinctur im Allgemeinen auf die Weise zu bereiten, dass man die Rhabarber zunächst mit Spiritus Vini rectificatissimus erschöpft, den filtrirten Auszug mit etwas Wasser vermischt, den Alkohol völlig abdestillirt und den Rückstand in Wasser mit gerade so vielem kohlensauren Kali oder Natron, oder auch Borax auflöst, dass er damit ohne Rückstand eine völlig klare Flüssigkeit bildet. Einem Zusatz von Alkohol oder Aqua Cinnamonni vinosa hält Ludwig für überflüssig und selbst nachtheilig, weil der Alkohol in der Tinctur allmälig in Essigsäure übergehe und diese eine Trübung in derselben bewirke. Das Verhältniss der Rhabarber zu der fertigen Tinctur wird nach den gesetzlichen Bestimmungen innegehalten, wiewohl man auch das Alkoholextract bis zur Mellago-Consistenz verdunsten und dann aufbewahren kann, um daraus die Tinctur zu kleineren Mengen extempore zu bereiten.

Ludwig liess z. B. 10 Grammen bester Rhabarber etwa 30 Tage lang mit 80 Grammen 92,5 procentigem Alkohol maceriren, filtrirte nun den Auszug ab, spülte die Rhabarber mit 30 Grammen Alkohol nach, extrahirte dieselbe nochmals mit 70procentigem Alkohol im Wasserbade, vermischte beide klaren Auszüge, setzte 30 Grammen Wasser zu und destillirte den Alkohol ab, wobei ein klares braunes Liquidum hinterblieb, welches beim Verdünnen mit

Wasser bis zu 90 Cub.-Centimeter trübe und lehmig gelb, aber auf Zusätz von 2,5 Grammen kohlensaurem Kali völlig klar und tief rothbraun wurde. Diese Tinctur setzte in einigen Tagen eine sehr geringe Menge von gelben mikroscopischen Kügelchen ab, blieb aber nach deren Abfiltration wenigstens 2½ Monat lang ganz unverändert.

Enders (Archiv der Pharmacie CXCVII, 246) will keine Erfindung einer „jahrelang haltbaren Rhabarbertinctur" mittheilen, auch nicht eine alte Vorschrift aufwärmen, sondern die Bereitungsweise zu einem *Rhabarberextract* vorlegen, welches die von **Ludwig** nachgewiesenen das Verderben der Tinctur bedingenden und unwesentlichen Bestandtheile der Rhabarber ausschliesst, sich daher ohne zu schimmeln oder auszutrocknen unverändert aufbewahren lässt, und woraus jederzeit die geforderte Menge von Tinctur leicht hergestellt werden kann, und zwar wie folgt:

Die Rhabarber wird mit Wasser ausgezogen, der Auszug auf einem Wasserbade verdunstet, dann mit Alkohol der Gehalt an Stärke, Pektin etc. ausgefällt, filtrirt und bis zum Extract verdunstet, von dem **Enders** 40 Proc. aus der Rhabarber bekam, und von dem dann allemal 5 Theile mit 3 Theilen Kali carbonicum und 92 Theilen Aqua Cinnamomi 100 Theile einer brauchbaren Tinctur liefern sollen.

Alle angegebenen Erfahrungen über das Extract sind wohl ohne Zweifel richtig, aber sie entsprechen doch nicht völlig den Nachweisungen von **Ludwig** etc. Mit blossem Wasser wird man das wesentlich Wirksame (Chrysophansäure) nur aus der nicht mehr zu Gebote stehenden russischen Kron-Rhabarber völlig ausziehen können, nicht aber auch aus den anderen zulässigen Rhabarbersorten, weshalb man bei diesen den Zusatz von Kali carbonicum schon früher ganz empirisch erfand und dadurch eine wirksamere Tinctur erhielt, die sich aber wegen eines grossen Gehalts an Pektinstoffen etc. nicht lange halten wollte. **Ludwig** erreichte nun aber sowohl die Beseitigung der unwesentlichen und nachtheiligen Körper, als auch das völlige Erschöpfen der Rhabarber an wirksamen Bestandtheilen gleichzeitig durch das directe Ausziehen der Wurzel mit starkem Alkohol etc. und sieht man daher keinen Grund ein, warum man den Alkohol, wenn er doch überhaupt dabei nöthig ist, nicht einfach zum Ausziehen der Wurzel anwenden wollte, indem man dann ja selbst eine Operation weniger hat und doch ein kräftigeres Extract bekommt.

Ueber die Herstellung einer haltbaren Rhabarbertinctur theilt ferner **Rieckher** (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXV, 142) seine Erfahrungen mit, welche er bei Versuchen gemacht hat, bei denen er die Vorschrift der Württ. Pharmacopoe zu Grunde legte, nach welcher man 1 Theil der Rhabarber mit der Lösung von 1 Theil krystallisirtem kohlensauren Natron in 7½ Theil lauwarmen Wasser übergiessen, 12 Stunden lang damit maceriren lassen und dann die 7 Theile des klar colirten Auszugs mit 1 Theil Aqua Cinnamomi

vinosa vermischen soll. Das Präparat soll 1,031 spec. Gewicht bei +5° haben.

In Folge der eignen Beobachtung, dass eine genau nach dieser Vorschrift bereitete Tinctur sich nicht lange hält und bald den bekannten Bodensatz macht, so wie sich auf die Angaben von Anderen stützend, dass das kohlensaure Alkali gerade das mit ausziehe, was den Bodensatz bedinge, extrahirte Rieckher die Rhabarber auf verschiedene Weise mit blossem Wasser, um nachher das kohlensaure Natron etc. hinzuzufügen (wodurch er also den in den citirten Jahresberichten und vorhin erörterten wesentlichen Endzweck desselben verfehlte, daneben aber eine haltbarere Tinctur erzielen musste):

a. Durch 24stündiges Maceriren mit dem Wasser, Coliren, Lösen des kohlensauren Natrons, Zusetzen des Zimmetwassers und 3—4 tägiges Sedimentiren bekam er eine von dem nicht unerheblichen Bodensatz schwer klar abfiltrirbare Tinctur von 1,0365 specif. Gewicht.

b. Als Rieckher hierauf die zerkleinerte Rhabarber mit Wasser zu einem Brei anrührte, denselben nach 24stündiger Maceration in einen geeigneten Verdrängungs-Apparat brachte und deplacirend Wasser durchgehen liess, war die Rhabarber nach Erzielung der vorschriftsmässigen Colatur noch nicht völlig erschöpft und erst, nachdem noch 2 Mal so viel Wasser durchgehen gelassen war, lief dasselbe farblos ab:

Der nur so weit getriebene Deplacirungs-Auszug, dass er mit dem kohlensaurem Natron und Zimmetwasser direct die geforderte Menge von Tinctur ausmachte, lieferte damit eine Tinctur von 1,032 specif. Gewicht. — Der mit doppelt so viel Wasser bereitete und dann auf einem Wasserbade bis zur Hälfte verdunstete Auszug gab dagegen mit den genannten beiden Ingredienzen eine Tinctur von 1,0365 specif. Gewicht, und endlich lieferte der mit 3 Mal so viel Wasser hergestellte und dann auf $^1/_3$ verdunstete Auszug mit den beiden Ingredienzen eine Tinctur von 1,04 spec. Gewicht

Alle 3 Tincturen waren sogleich und ohne Filtration klar, schön gefärbt, setzten innerhalb 3 bis 4 Tagen nur wenig ab und konnten dann nach dem Filtriren im Standgefässe der Officin 6 Monate lang ohne neuen Bodensatz aufbewahrt werden.

c. Eine Tinctur, welche 1,04 specif. Gewicht hatte, bekam Rieckher auch, wenn er den bis zur Erschöpfung der Rhabarber getriebenen Auszug zur Mellago-Consistenz verdunstete, und den Rückstand zugleich mit den kohlensauren Natron und Zimmetwasser in Wasser zum gesetzlichen Gewicht wieder auflöste. Auch diese Tinctur setzte in 3 bis 4 Tagen nur wenig ab.

d. Mit einem aus der Rhabarber bereiteten steiffen Extract, wie dasselbe bekanntlich sehr allgemein angewandt wird, bekam endlich Rieckher durch Auflösen in Wasser zugleich mit dem kohlensaurem Natron und Zimmetwasser eine Tinctur, welche 1,0435 spec. Gewicht besass.

Die nach diesen 4 Verfahrungsweisen hergestellten Tincturen zeigten auch, wie vorherzusehen, eine ungleich intensive Färbung, welche insbesondere hervortrat, als sie mit gleich vielem Wasser verdünnt wurden, worauf die nach a bereitete Tinctur die hellste Farbe darbot und dadurch auswies, dass für sie die Rhabarber nicht so genügend erschöpft war, wie bei den übrigen Methoden.

Hiernach erklärt Rieckher das unter b erörterte Verfahren für die beste Bereitungsweise der wässrigen Rhabarbertinctur. In Betreff der Haltbarkeit mag solches ganz richtig seyn, aber aus der völligen deplacirenden Erschöpfung der Rhabarber mit blossem Wasser folgt noch nicht, dass auch alles Wirksame hineingekommen ist, indem man ja aus diesem Grunde das kohlensaure Alkali schon beim Ausziehen zuzusetzen als zweckmässig erkannt hat, wobei leider viele Pektinstoffe in den Auszug gelangen, welche gerade das leichte Verderben der Tinctur begründen. Diesen Uebelstand scheint mir dagegen Ludwig im Vorhergehenden dadurch gründlich beseitigt zu haben, dass er die Rhabarber mit Alkohol auszieht und diesen nachher wieder abdestillirt, wodurch jedenfalls alles Wirksame, aber nicht auch die Pektinstoffe ausgezogen werden, so dass nun das kohlensaure Alkali anderer Zwecke wegen nachher zugesetzt werden kann.

Zu einer haltbaren *Rhabarbertinctur* gibt endlich Fischer (Archiv der Pharmacie CXCVIII, 158) das folgende Recept:

R. Radic. Rhei conc. 100 Grmm.
Boracis pulv.
Kali carbonici ana 10 Grmm.
Superinfundantur
Aquae fervidae 900 Grmm.
Post horae quadrantem partem adde
Spir. Vini rectificatiss. 100 Grmm.
Post horam unam cola, exprime et admisce
Aq. Cinnam. simpl. 150 Grmm.
Filtratum sit ponderis 1000 Grmm.

Das Wasser zum Aufgiessen muss *siedend* seyn; das Infusum darf nicht in den Dampfapparat eingesetzt werden; das Ausdrücken geschieht nur mit der Hand und alsbald nach der bezeichneten Zeit.

Die Redaction der genannten Zeitschrift bestätigt die ausgezeichnete Beschaffenheit der in dieser Art bereiteten Rhabarbertinctur.

19. Unguenta. Salben.

Nachdem der von Hübschmann entdeckte Schutz der *Salben* gegen Ranzigwerden durch Benzoëtinctur (Jahresb. für 1868 S. 425) in neuester Zeit von amerikanischen Apothekern bewährt gefunden worden ist, hat sich Bolton (Chicago Pharmacist IV, 156) bemüht, eine zweckmässigere Form, wie die Benzoetinctur, zu er-

mitteln, um die wirksamen Bestandtheile der Benzoe den Salben zu incorporiren, was wir nun der Kürze wegen das

Benzoiren der Salben nennen können, und er hat nach mehreren vergeblichen Versuchen mit Benzin etc. auf folgende Weise ein empfehlenswerthes Product erhalten:

Man bringt 2 Theile reiner pulverisirter Benzoe in einen Kolben, übergiesst sie darin mit 4 Theilen Schwefeläther, macerirt damit unter öfterem Durchschütteln 24 Stunden lang, filtrirt die dann erzeugte Lösung, fügt dem Filtrat 1 Theil Ricinusöl zu, lässt, wenn sich dasselbe völlig gelöst hat, den Aether freiwillig auf einer flachen Schale vollkommen davon wegdunsten und verwahrt den Rückstand in einem weitmündigen Glase.

Das Product ist somit eine Lösung von Benzoësäure, flüchtigem Oel und der Harze aus der Benzoe, welche sich mit allen Salben leicht mischen lässt und dieselben bei Weitem nicht so färbt, wie eine Lösung der Benzoe in Alkohol. Es besitzt eine weiche Extractconsistenz, und repräsentirt sein gleiches Gewicht der mit Fett mischbaren Bestandtheile der Benzoe.

Bolton setzt davon allemal $^{1}/_{2}$ Drachma zu 1 Unze Salbe und fand, dass diese dann lange verwahrt werden konnten, ohne ranzig zu werden, und verlor selbst die rothe Quecksilberoxydsalbe ihre schöne orangefarbe nicht.

Die Masse löst sich in Alkohol, Chloroform und Oleum Ricini, aber nicht in fetten und flüchtigen Oelen auf, kann aber mit Erfolg auch zu Haarpomaden angewandt werden.

Unguentum Glycerini chloroformatum kann man eine in der Receptur vorkommende Mischung von Unguentum Glycerini (Jahresb. für 1860 S. 161) mit Chloroform nennen, welche beiden Körper sich aber, wie Haaxmann (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1871 p. 1) gefunden hat, nur dann mit einander vereinigen lassen, wenn man noch ein wenig Wasser zufügt, nämlich 1 Theil für 7,5 Theile Glycerin, womit nach einer ärztlichen Verordnung 3 Theile Chloroform innig vereinigt werden sollten, und wenn man dabei, um möglichst wenig Chloroform zu verlieren, in folgender Art operirt:

Die Glycerinsalbe wird in bekannter Art aus Stärke und Glycerin mit dem erwähnten Zusatz von Wasser bereitet, in ein weitmündiges Glas gebracht und nach dem Erkalten das Chloroform zu kleinen Mengen nach einander mittelst eines Glasstabes so hineingerührt, dass nicht eher eine neue kleine Portion hinzukommt, als bis die vorhergehende völlig gleichförmig damit vereinigt worden ist.

Unguentum Picis. Die wohl manchen Laboranten begegnete Unannehmlichkeit, dass das zu dieser Salbe vorgeschriebene Pech sich bei dem Zusammenschmelzen mit dem Harz und Oel zu zähen Klumpen vereinigt, welche zu einer gleichförmigen Vermischung nicht gebracht werden können, ist nach Haaxmann (Nieuw Tijd-

schrift voor de Pharmacie in Nederland 1870 S. 4) leicht zu vermeiden, wenn man Pech und Harz gröblich pulverisirt, vermischt, in gelinder Wärme zusammenschmilzt, dann das Oel zufügt und nach dessen Vereinigung colirt (das letztere dürfte aber wohl bei reinen Materialien nicht nöthig werden). Aehnlichen Uebelständen begegnet man auch bei der Bereitung der

Unguentum Elemi in der gleichförmigen Vereinigung des Elemiharzes mit den übrigen Materialien, nach Haaxmann aber nicht, wenn man das Elemi mit dem Terpenthin in gelinder Wärme zusammenschmilzt und erst dann die übrigen Ingredienzen zufügt.

20. Vina medicata. Medicinische Weine.

Vinum Colchici. Wie schon S. 296 angedeutet, hat Stöder dieses Präparat nach der Niederländischen Pharmacopoe mit 2200 Grammen Wein und 200 Grammen Alkohol aus 200 Grammen von sowohl *gemahlenen* als *ungemahlenen* Colchicumsamen bereitet und dann auf den Gehalt an Colchicin geprüft, um zu erfahren, ob es mit gemahlenen Samen reicher an Colchicin ausfällt, als mit ungemahlenen (ganzen?) Samen.

Zur Isolirung des Colchicins daraus wandte Stöder das Verfahren von Dragendorff an. Beide Präparate reagirten nur sehr schwach sauer, fast alkalisch. Er machte sie mit Weinsäure hinreichend sauer und schüttelte sie so oft wiederholt mit Benzin aus, bis dasselbe damit ganz farblos blieb. Dann machte er die saure Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch und schüttelte sie wieder so oft wiederholt mit Benzin, bis sich dasselbe damit nicht mehr färbte. Diese letzteren Benzin-Auszüge enthielten nun das durch das Natron frei gemachte Colchicin (das Benzin nimmt hierbei weniger Farbstoff auf, als Aether und Petroleumäther). Diese gesammelten Benzin-Auszüge wurden vermischt, auf einem Wasserbade zum dicken Syrup verdunstet, dann über Schwefelsäure nachgetrocknet, bis der Rückstand nicht mehr an Gewicht verlor, und derselbe nun als Colchicin gewogen. Auf diese Weise bekam er aus dem Wein von 200 Grammen

Gemahlenen Samen	1,3
Ungemahlenen Samen	1,05

Colchicin als Procente für die Samen berechnet. Dasselbe war, wie Stöder hier angibt, nicht völlig rein, aber darum reicht das Resultat doch hin, um gemahlene Colchicinsamen für die Bereitung von Vinum Colchici zu fordern.

Uebrigens könnte man hier wegen der Isolirung des Colchicins fragen, ob nicht von dem Wein zunächst der Spiritus hätte abdestillirt werden müssen?

E. Miscellen.

1. *Strassburger Magistralformeln.* Davon theilt Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 265) die folgenden 18 mit:

a. *Elixir jalapinum citronatum* (Citronensäftchen Alsaticorum): R. Resinae jalapae 10 P., solve digerendo Spirit. Vini rectfss. 150 P. et Aquae destill. 60 P.; Liquori admisce Syrupi communis ind. 80 P. et Olei Citri gutti 12. Dosis pro adulto Grmm. 15, aequantia 0,5 Grmm. Resinae Jalapae.

b. *Opodeldoch chloroformiatum:* R. Saponis medicati 1 P., solve digerendo Spirit. Vini rectfss. P. 7. Post filtrationem admisce Chloroformii P. 2. Sepone ut mixtura refrigenscens congelat.

c. *Pilulae imperiales* (sine Calomelane). R. Resinae Jalapae, Scammonii, Aloes barbad. et Gumi Gutti ana Grmm. 20, Extracti Colocynth. Grmm. 4, Saponis medicati Grmm. 10, Rad. Gentian. Grmm. 25 et Aquae q. s.; m. f. pil. No. 1000.

d. *Pilulae imperiales* (cum Calomelane). R. Radicis Rhei opt., Resinae Jalapae, Aloes barbad. et Calomelanos ana Grmm. 10, Extracti Colocynth. et Saponis medic. ana Grmm. 5, Extracti Graminis Grmm. 10. M. f. pil. No. 500.

e. *Pulvis Briffaulticus* (Briffault's Pulver). R. Sulphuris praecipitati Grmm. 28, Zinci sulphurici Grmm. 2,5, Calcariae ustae Grmm. 6, Laterum pulveratorum Grmm. 1,2. M. f. pulv. subtilissimus. Divide in partes 20 aequales, quae dentur in charta cerata ad scatulam.

f. *Pulvis carminativus infantium* (Pulvis contra tormenta infant.). Fructus Foeniculi Grmm. 25, Fr. Anisi Grmm. 50, Sacchari pulv. Grmm. 350, Farinae secalis Grmm. 75, Opii optimi Grmm. 1. M. f. pulv. 10 Grmm. contineant 0,02 Grmm. Opii.

g. *Pulvis puerorum.* R. Magnesiae albae, Calcariae phosphoricae, Sacchari Lactis et Elaeosacchari Anisi ana P. aeq. M. f. pulvis subtilior.

h. *Pulvis puerorum evacuans* (Pulv. laxans familiarum. Specificum jalapinum). R. Resinae Jalapae Grmm. 15, Tuberum Jalapae Grmm. 50, Tartari depur. Grmm. 17,5, Kali sulphur. Grmm. 17,5, M. f. pulvis, cujus 1 Grmm. continet 0,15 Grmm. Resinae Jalapae et 0,5 Grmm. Tuberum Jalapae.

Die Dosis ist 0,5 Grmm. für 2-, 0,75 Grmm. für 3-, 1 Grmm. für 4 bis 5-, 1,25 Grmm. für 6 bis 7-, 1,5 Grmm. für 8 bis 9-, 1,75 Grmm. für 10 bis 12-, und 2 Grmm. für 13 bis 15jährige Kinder und für Erwachsene 2,5 bis 3 Grammen von der Pulvermischung.

i. *Sapo jodatus:* R. Saponis butyrici P. 60, Spiritus rectifss. P. 400, Olei Citri P. 5; Solutione digerendo peracta, inmisce Kalii jodati P. 60, soluti Aquae Destill. P. 90. Sepone, ut mixtura refrigerans congelat. Contineat in part. centenis partes decem Kalii jodati.

k. *Species ad potum infantium:* R. Fructus Foeniculi et Fruct. Anisi ana P. 20, Rhizom. Polypodii et Rad. Graminis ana P. 50, Rad. Liquiritiae, Cornu Cervi rasp., Caricarum sicc., Siliquae dulcis et Florum Tiliae ana P. 100. L. a. fiant Species minores.

l. *Species pectorales cum fructibus:* R. Florum Malvae arbor. P. 12,5, Fl. Papav. Roead., Herbae Hederae terr., Hb. Capill. vener., Hb. Hyssopi, Hb. Anemon. hepat. et Hb. Melissae ana P. 25, Florum Verbasci P. 50, Passul. major, Pass. minor. et Bacc. Jujub. ana P. 75, Radic. Althaeae P. 120, Rad. Liquirit. P. 150, Caric. P. 250, Siliquae dulcis P. 250 et Sem. Hord. excort. grosse perlati P. 300. M. f. Species.

m. *Species ad Vinum Hippocraticum.* R. Cassiae Cinnam. P. 75, Zingiberis P. 10, Nuc. moschat. et Caryophyllor. ana P. 5, Cardamom. min. et Cort. Aurant. curass ana P. 2,5. M. f. Species minores.

n. *Vinum Hippocraticum* (Vinum stomachicum). R. Specierum Hippocrat. P. 10, Spirit. Vini rectfss. P. 25, Vini rubri generosi P. 1000 et Syrupi Sacchari P. 150. Macera per aliquot dies et filtra.

o. *Spiritus nervinus camphoratus* (Opodeldoch fluidum). R. Olei Lavand. et Ol. Rosmarini ana P. 2, Ammonii caustici spirituosi P. 10, Spirit. camphorat. et Spirit. saponati ana P. 30, Spirit. Vini rectfss. P. 90 et Tinct. Opii simpl. P. 5. Misce, sepone et filtra.

p. *Tragema aromatica* (Pulvis aromaticus familiaris. Neunerlei Gewürz). R. Zingiberis Grmm. 5, Caryophyll. arom. Grmm. 12, Cassiae Cinnam. Grmm. 25, Ligni Santali rubri Grmm. 30, Sacchari albi Grmm. 360 et Olei Macid. Gutt. 30. M. f. pulvis subtilis.

q. *Syrupus Scillae.* R. Squamar. Scillae P. 30, infunde Aquae fervid. P. 300; Colaturae filtratae adde Sacchari albi P. 500: Ebulliendo fiat Syrupus.

r. *Tinctura jalapina citronata* (Tinctura Citri purgans. Citronenessenz Alsaticorum). R. Resinae jalapae Grmm. 25, Spirit. Vini rectfss. Grmm. 225, Olei Cort. Aurant. et Ol. Citri ana Gutt. 5; digerendo solve.

Hujus Tincturae Grmm. 5, commixt. c. Syrupi Rubi idaei Grmm. 15, praebent dosin unam ad adulti usum.

s. *Tinctura Rhei aquosa* (a pharmacopola Alsatico quam duplex habita et Aquae pari volumine diluta dispensenda). R. Radicis Rhei in taleol. dissect. Grmm. 100, Kali carbonici Grmm. 30 et Aquae Cinnam. Grmm. 450; Stent loco frigido per viginti quatuor horas, tum cola leniter exprimendo. Colaturae adde mixturam paratamae Spirit. Vini rectfss. Grmm. 100 et Aquae Cinnam. q. s., ut 500 Grammata explicantur. Ut Tinctura longius tempus asserves, Kali carbonici Grmm. 25 et Boracis Grmm. 10 sumere potes.

2. *Receptformeln aus der Wiener Klinik für Syphilitische.* Unter dieser Ueberschrift sind in der „Zeitschrift des Oesterreich.

Apothekervereins VIII, 629—637 und IX, 19—22; 52—56; 85—87 und 110—112" nicht weniger als 198 mehr oder weniger einfache ärztliche Verordnungen zu innerem und äusserem Gebrauch gesammelt und mitgetheilt worden, und glaube ich daher mit einer Hinweisung darauf hier genügen zu können.

3. *Kumis,* das bekannte spirituöse Getränk der Kirgisen, welches in neuester Zeit auch als Heilmittel aufgenommen worden ist, wird nach Oberstein (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 590) am besten aus Pferdemilch und in Ermangelung derselben auch aus Kuhmilch auf folgende Weise bereitet:

Man vermischt die Milch mit $^1/_6$ ihres Volums Wasser und $^1/_8$ ihres Volums sehr saurer Kuhmilch, füllt mit der Mischung grosse Töpfe bis zu $^2/_3$ an, stellt dieselben an einen warmen Ort, und quirlt die Mischung nach allemal 24stündigem Stehen so oft wiederholt tüchtig durcheinander, bis die Flüssigkeit völlig gleichförmig geworden ist, worauf der nun fertige Kumis zum Gebrauch im Keller mehrere Monate lang aufbewahrt werden kann. Hat man einmal diesen Kumis fertig, so kann man davon zu einer neuen Bereitung der frischen Milch $^1/_8$ statt der sauren Kuhmilch zusetzen, so dass diese dann nicht mehr erforderlich ist. — Durch Destillation gewinnen die Tartaren daraus einen für ihre Magen sehr geniessbaren Branntwein.

4. *Acide quinopicrique.* Betrifft eine neue Specialität von O. Henry, A. Duguet & Porret, womit dieselben das theure schwefelsaure Chinin als Fiebermittel zu ersetzen glauben, und nach einer Mittheilung darüber von Henry an die „Académie de Médicine" (Gazette médicale de Paris 1870 No. 35 p. 467) sollen 5 Theile davon eben so viel bewirken, wie 4 Theile schwefelsaures Chinin, das Präparat selbst aber kein Chinin, sondern die übrigen Chinabasen in Verbindung mit Pikrinsalpetersäure enthalten, welche Verbindung sie jedoch nicht als ein Gemisch der Salze davon mit dieser Säure betrachten, sondern als Substitutionsproducte. In Frankreich selbst scheint man keinen Gebrauch davon zu machen, aber dafür wird es anderswo und namentlich in Holland eingeführt, wo Hoorn (Berichten van de Nederlandsche Maatschappij ter bevordering der Pharmacie 4 Ser. No. 16 p. 281) darauf aufmerksam wurde und eine Untersuchung damit ausgeführt und gefunden hat, dass es wirklich ein Gemisch der Salze von Pikrinsalpetersäure mit Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin etc. in einem unreinen Zustande ist, so dass er anzunehmen sich berechtigt glaubt, es sey einfach durch Fällen eines Chinarinden-Auszugs mit Pikrinsalpetersäure hergestellt worden, und dass es nur dann eine Bedeutung haben könne, wenn man eine gute China Calisaya dazu verwende. Hoorn macht auch darauf aufmerksam, dass man sich auch wegen des Preises keine Illusionen machen dürfe, da ein solches gefälltes Gemisch nach Hager (Jahresb. für 1869 S. 79) etwa 58 Proc. Chinabasen, das schwefelsaure Chinin dagegen über 73 Proc. Chinin enthalte.

Hoorn glaubt, dass diese Specialität aus der Schweiz nach Holland gelange. Sie bildet ein hellgelbes, geruchloses Pulver, schmeckt bitter, löst sich mehr oder weniger in Alkohol, Aether, Amyl-Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien, in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in heissem Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, woraus sich beim Erkalten fast alles Gelöste wieder abscheidet. Sie ist schwer zersetzbar, und die Analyse gelang nur durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge oder durch Auflösen in Schwefelsäure und Fällen mit Natronlauge etc.

Die schwere Löslichkeit der pikrinsalpetersauren Chinabasen ist für die Wirkung dieser Basen gewiss sehr hinderlich. Uebrigens hat man bekanntlich auch pikrinsalpetersaures Kali in hartnäckigen Fällen gegen Fieber angewandt. Wegen der bekannten grossen Giftigkeit etc. der Pikrinsalpetersäure bedarf aber sowohl sie selbst wie auch ihre Salze einer besondern Vorsicht, wenn man sie als Heilmittel anwenden will.

Der Militairarzt Chevallier (Journ. de Pharmacie d'Anvers XXVII, 385) glaubt nicht, dass diese Specialität das schwefelsaure Chinin verdrängen werde.

5. *Ozonäther* ist eine Specialität von Dr. Richardson, welche zum Desinficiren eine wichtige Zukunft haben könnte. Nach Böttger (Wittstein's Vierteljahresschrift XX, 454) enthält dieselbe jedoch kein Ozon, sondern sie ist eine Lösung von *Wasserstoffsuperoxyd* in *Schwefeläther*, welche leicht dargestellt werden kann, wenn man Bariumsuperoxydhydrat in einem Glaskolben mit Aether übergiesst und unter Abkühlen und Durchschütteln reine verdünnte Salzsäure in kleinen Portionen nach einander zufügt, bis das Bariumsuperoxyd sich damit in eine concentrirte Lösung von Chlorbarium verwandelt hat, von der man die geklärte Lösung des erzeugten Wasserstoffsuperoxyds in Aether klar abgiesst und gut verschlossen aufbewahrt. Diese Lösung scheint sich lange halten zu können, indem man sie (Polyt. Centralblatt 1869 S. 976) von England nach Australien versandt hat, ohne Schaden erlitten zu haben. Dass Wasserstoffsuperoxyd darin enthalten ist, kann man leicht durch eine Lösung von Chromsäure erfahren, indem sich dieselbe damit zu indigoblaner Ueberchromsäure oxydirt.

Wie Wasserstoffsuperoxyd ein kräftiges Oxydationsmittel ist, war lange bekannt, und ist die Anwendung seiner Lösung in Aether eine ganz sinnreiche Idee, indem es durch den Aether bei seiner Verdunstung überall so zertheilt verbreitet wird, dass es auf die Respirationsorgane nicht belästigend wird, aber doch die schädlichen Stoffe der Luft vernichtet, und daher spritzt man die Lösung in Aether in Krankenzimmern umher, um darin jene Wirkung zu erzielen, welche rasch erfolgen soll (vgl. auch „Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. X, 440").

6. *Sapo ferricus liquidus.* So nennt Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 98 und 110) die im Jahresberichte für 1869 S. 442 als eine Specialität von Kraël in den Handel gebrachte

Flüssige Eisenseife, welche dann Hildwein nachzubilden suchte. Da diese Seife nun eine immer allgemeinere Anerkennung gefunden hat, die Herstellung aber nicht immer und nur dann gelingt, wenn man colloidales Eisenoxyd dazu verwendet, so hat Hager eine sichere Bereitungsweise derselben ermittelt und dieselbe in folgender Weise formulirt:

R. Liquoris Ferri sesquichlorati (pond. spec. 1,470 vel continentis in centenis partibus ferri partes 15) Pt. 40

Dilutis Aquae destillatae frigide volumine vigintuplo instilla inter agitationem

Liquoris Ammonii caustici, pond. specif. 0,96 Pt. 60

antea dilutas Aquae destillatae frigidae volumine decuplo. Post aliquod tempus praecipitatum filtri ope collige et aqua frigida bene elue. Post liquoris aquosi defluxum praecipitatum madidum ingere in patinam porcellaneam et exactissime commisce cum

Kali caustici fusi . . . . . . Pt. 1

antea soluta

Aquae dest. frigidae . . . . Pt. 3

(vel cum Liquoris Kali hydrici pond. spec. 1,3 Pt. 3). Quo facto inter assiduam agitationem admisce

Acidi oleinici . . . . Pt. 100,

tum, aqua a pulte exorta defusa, denuo admisce

Acidi oleinici . . . . Pt. 50

Dein patinam loco tepido per horam sepone, deinde in balneo aquae colloca, interdum agitando. Post horas duodecim sepone loco tepido, ut partes aquosae cum Ferro oxydato non soluto sedimentent. Postremo liquorem oleosum limpidum, e rubro fuscum decanthando collige.

Für 2 von dieser Seife anzuwendende Formen gibt Hager die folgenden Vorschriften:

a) *Unguentum cum sapone ferrico:*

R. Cerae flavae . . . . Pt. 1
Saponis ferrici liquidi . . Pt. 2

Calore balnei aquae fiant unguentum.

b) *Unguentum cum sapone ferrico phenylatum:*

R. Cerae flavae . . . . Pt. 40
Saponis ferrici liquidi . . . Pt. 6

Leni calore colliquatis inmisce mixturam paratam e

Saponis ferri liquidi . . . . Pt. 20.
Acidi carbolici . . . . Pt. 5.

7. *Sapo Olei jecoris Aselli cum Calce.* Auf Anregung des Dr. Van den Corput hat Beck (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXVII, 32) die Bereitung einer *Kalk-Leberthran-Seife* ermittelt, welche der erstere dann als Heilmittel erfolgreich anwandte. Die Bereitungsweise ist folgende:

Man rührt 6 Theile zu einem zarten Pulver gelöschten Kalk mit 15 Theilen Regenwasser zu einer gleichförmigen Kalkmilch zusammen und vermischt daneben in einer Porcellanschale oder einem unverzinnten kupfernen Kessel 5 Theile Leberthran mit 2 Theilen warmem Wasser zu einer Art von gleichförmiger Emulsion; nun wird die Kalkmilch zum Sieden erhitzt und dieselbe portionsweise unter stetem Umrühren zu dem mit Wasser verriebenen Leberthran

gesetzt, die Mischung unter stetem Umrühren gekocht, bis der Kalk verschwunden ist und die entstandene und ausgeschiedene Seifenmasse eine gleichförmige gelbe Farbe angenommen hat und völlig homogen erscheint. Dann wird die Mutterlauge von der Seife abgegossen, diese so lange knetend mit Wasser ausgewaschen, bis dasselbe farb- und geschmacklos davon abfliesst, und die Seifenmasse in gelinder Wärme getrocknet.

Die so hergestellte Kalkleberthranseife ist eine weissgelbe, geschmeidige und biegsame Masse, welche wenig characteristisch schmeckt und, wenn richtig bereitet, weder zwischen den Zähnen knirscht, noch im Innern freie Kalktheile entdecken lässt. Von reinem und frischem Leberthran ist sie auch geruchlos, aber von braunem Leberthran riecht sie schwach wie dieser, welcher Geruch aber leicht durch Einkneten von ein wenig ätherischem Bittermandelöl beseitigt werden kann. Im frischen Zustande enthält die Seife 15 bis 19 Proc. Wasser. Sie löst sich nicht in Wasser und nur wenig in Alkohol, während Schwefeläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Terpenthinöl sie erweichen und dann gewisse Kalksalze von fetten Säuren daraus auflösen und andere zurücklassen. Milchsäure und Salzsäure nehmen daraus den Kalk auf und scheiden die fetten Säuren ab. Salpetersäure färbt die Seife röthlich und scheidet eine orangegelbe Fettmasse daraus ab. Beim Erhitzen wird sie zerstört mit Zurücklassung von 61,5 % kohlensauren Kalk, worin man Phosphorsäure, Salzsäure, Brom und Jod nachweisen kann.

Man dispensirt diese Seife in Gestalt von Pillen oder Boli, indem man dazu 20 Grammen mit 4 Tropfen ätherischen Bittermandelöl vereinigt. Man kann diese Formen candiren oder mit einer Lösung von Tolubalsam in Aether firnissen etc.

8. *Coca-Präparate.* Nach einer Mittheilung von Ullersperger (Buchn. N. Repert. XIX, 633) verkauft A. Dante Ferroni in Florenz die *Cocablätter* nicht allein en gros und en detail, sondern es verfertigt derselbe auch in seinem Laboratorio zum Verkauf die folgenden Präparate:

a. *Syrupus cum Coca*, von welchem 30 Grammen die löslichen Bestandtheile von 3 Grammen der Blätter enthalten.

b. *Rotulae e foliis Cocae*, welche dieselbe Wirkung haben sollen, wie jener Syrup.

c. *Arrow-Root cum Coca*, über dessen Herstellung nichts angegeben ist, und es wird nur gesagt, dass man dasselbe in derselben Weise anwende, wie das gewöhnliche Arrow-Root.

d. *Syrupus Cocae ferruginosus*, wovon 30 Grammen die löslichen Bestandtheile von 4 Grammen Cocablättern und 3,66 Grammen Eisenjodür enthalten.

e. *Syrupus de Coca cum Kalio jodato*, von dem 30 Grammen die löslichen Bestandtheile von 2 Grammen Cocablättern und 60 Centigrammen Jodkalium besitzen.

f. *Vinum cum Coca*, über dessen Bereitung und Gehalt nichts mitgetheilt wird.

g. *Chocolata cum Coca* und
h. *Balsamum de Coca*, über welche beiden Präparate nur die medicinische Anwendung angegeben wird.

9. *Fritzens Balsam* (Fritz's Lebensbalsam). Ist nach Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 267) eine bei den Franzosen im Elsass beliebte Einreibung, und entspricht unserm „Balsamum Vitae Hoffmanni" mit etwas Oleum Succini puri.

10. *Olfactorium anticatarrhoicum* nennt Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 444) ein von ihm erprobtes Riechmittel, zu dem er die folgende Vorschrift gibt:

R. Acidi carbolici 5,0
Liq. Ammonii caust. offic. 6,0
Aquae destill. 10,0
Spir. Vini rectificatiss. 15,0.

M. Detur ad vitrum orificio amplo instructum, epistomi suberino obturandum, ad dimidiam capacitatem usque Alumine plumoso trito repletum.

Die nützliche Wirkung dieses Riechmittels bei chronischem Bronchial-Catarrh mit sehr erschwerter Lösung des Schleims in Begleitung quälender Dyspnoe belegt Hager mit einigen Beispielen. Wurde es an der Mündung des Glases vorzugsweise durch die Nase, zuweilen auch durch den Mund in der Weise aufgesogen, dass der Patient das Vordringen des aufgesogenen Gases in der Gegend der Herzgrube wahrzunehmen glaubte, so erfolgte nach 2 oft selbst nach 1 maligem Riechen innerhalb 2 bis 4 Minuten die Lösung des Schleims und Beseitigung der Athemnoth. Mit dem besten Erfolge hat Hager dieses Riechmittel anstatt des Morphins auch gegen quälenden Husten und Reizhusten angewandt, bei dem letzteren musste das Riechen öfter wiederholt werden. Bei einem beginnenden Catarrh, wo sowohl in der Nase als auch in den Bronchien keine Lösung und leichte Absonderung des Schleims stattfand, wurde dieser Zustand durch öfteres Riechen an der Mischung binnen 1 Stunde geändert. Bei einem Herrn, welcher Hager besuchen wollte und mit einem heftigen Asthmaanfall in sein Zimmer eintrat, wurde der Anfall durch ein starkes Riechen an die Mischung sofort beseitigt. Hager glaubt, dass das Riechmittel sich auch als ein Prophylacticum und Desinficiens bei Diphtheritis bewähren dürfte, und dass es sich auch einmal als ein Handverkaufsartikel in die Apotheken einführen werde, in welcher Beziehung er darauf aufmerksam macht, dass das Riechmittel mit dem gewöhnlich in Deutschland vorkommenden Phenyl-Alkohol hergestellt sich in einigen Tagen blau färbe, und dass man es daher gleich bei der Bereitung mit einigen Tropfen Alkanna-Tinctur blau färben möge.

11. *Fruchtsyrup* oder *Waizensyrup* der Firma C. Haas & Söhne in Manheim ist nach Griessmayer (Polytech. Centralblatt 1870 S. 1122) eine sehr reine Mischung von Traubenzucker und Dextrin, indem er darin

Traubenzucker	56,00	Proc.
Dextrin	22,40	„
Asche (mit 0,061 Phosphorsäure)	0,53	„
Proteinstoffe	0,02	„
Wasser	20,80	„

fand, woraus es sich erklärt, wie dieses (offenbar aus Stärke hergestellte) farblose und krystallklare Präparat von 1,4071 spec. Gewicht in Bierbraureien sehr tauglich befunden worden ist und anderen ähnlichen Erzeugnissen vorgezogen wird, wie z. B. 5 Sorten des Handels, worin Gschwändler

Zucker	75,8 bis 62,2	Proc.
Dextrin	17,4 — 8,8	„
Wasser	24,7 — 11,5	„
Fremde Bestandtheile	7,1 — 2,1	„

gefunden hat. Griessmayer bemerkt ausdrücklich, dass das Haas'sche Präparat kein Glycerin enthalte, reiner und gerade wegen des grössern Gehalts an Dextrin zum Bier vorzüglicher sey.

12. *Saccharin in feinster, chemisch reiner und doppelt rectificirter* Qualität für Bierbrauereien ist dagegen ein von Berliner Firmen in den Handel gebrachtes Liquidum, welches sich bei einer von der Redaction des „Bierbrauers" veranlassten chemischen Untersuchung als ein *unreines Glycerin* herausgestellt hat, und welches wegen seines specifischen Gewichts = 1,179 nur 76 Procent Glycerin enthält.

13. *Waizenmehl*, Prüfung auf eine Beimischung von *Roggenmehl*. Die höhere Steuer, welche auf Waizenmehl ruht, hat eine dahin gehende Defraude hervorgerufen, dass man dasselbe mit Roggenmehl vermischt, um es dann als Roggenmehl zu declariren und zu versteuern, und ist Danckwortt (Archiv der Pharmacie CXCV, 47) auf obrigkeitliche Requisition veranlasst worden, sieben eines derartigen Betrugs verdächtige Mehlproben zu untersuchen und zu begutachten.

Eine vergleichende mikroscopische Beschauung von reinem Waizenmehl und reinem Roggenmehl mit den zur Prüfung erhaltenen Mehlproben ergab keine zur Entscheidung geeignete Differenzen, nur glaubt Danckwortt dabei bemerkt zu haben, dass sich die Stärkekörnchen in dem Waizenmehl durch verdünnte Jodtinctur schneller intensiver blau färben, wie die im Roggenmehl, fordert jedoch noch zu anderseitigen Nachprüfungen auf, um zu entscheiden, ob seine Bemerkung nicht auf einer Täuschung beruhe.

Darauf zog Dankwortt das von Bamihl zu dieser Ermittelung empfohlene Verfahren in prüfende Anwendung, welches darin besteht, dass man 10 Theile des verdächtigen Mehls mit 1 Theil reiner, ausgegohrener und völlig ausgewaschener Kleie und Wasser zu einem Teig vermischt, diesen in zwei einander sich lose umschliessende Säckchen aus seidenem Müllertuch (welches zwischen No. 10 und 14 fällt) bringt und darin so lange mit oft erneuertem

Wasser knetend auswäscht, bis dasselbe daraus keine Stärkekörnchen mehr elicirt. Aus der ungleichen Beschaffenheit der nun rückständigen Kleie mit dem ihr anhaftenden Kleber soll man dann auf die Vermischung beider Mehlarten einen Schluss machen können.

Diese Behandlungsweise hat Danckwortt sehr gut geeignet befunden, jedoch nur dann, wenn man sie quantitativ verfolgt und wenn man die Kleie nicht als überflüssig betrachtet und weglässt, weil sie alle Operationen, namentlich auch das zum Wägen nöthige Trocknen der Objecte gar sehr erleichtert. Zu diesem Endzweck wurde sowohl die richtig beschaffte Kleie als auch das Mehl auf einem Wasserbade sorgfältig ausgetrocknet, dann 10 Grammen von dem Mehl mit 1 Gramm von der Kleie ohne Verlust vermischt, das Gemisch in dem genannten seidenen, ebenfalls sorgfältig ausgetrockneten und gewogenen Säckchen durch knetendes Auswaschen mit Wasser völlig von Stärke befreit, das Säckchen nun 2 Tage auf einem Wasserbade völlig ausgetrocknet und gewogen. Bei der auf diese Weise je 3 mal wiedertholt ausgeführten Vor-Versuchen etc. bekam Dankwortt nach Abzug des Gewichts der Kleie und des Beutels aus

1) Reinem Waizenmehl einen Rückstand von 7 bis 8 Procent
2) „ Roggenmehl „ „ „ 0,5 „ 0,8 „
3) Einer Mischung von $^3/_4$ Roggenmehl und $^1/_4$ Waizenmehl einen Rückstand von 1 „ 2 „
4) Einer Mischung von Roggenmehl und Waizenmehl zu gleichen Gewichtstheilen einen Rückstand von . . . . 3 „ 3,5 „
5) Dem 7 zur Prüfung erhaltenen Mehlproben einen Rückstand von . . . . 1 „ 2,2 „

Auf diese Ergebnisse stützt nun Dankwortt sein dahin abgegebenes Gutachten, dass die zur Prüfung vorgelegten 7 Mehlproben als Mischungen von 70 bis 75 Proc. Roggenmehl mit 30 bis 25 Procent Waizenmehl anzusehen seyen.

14. *Mehlprüfung.* Unter dieser Ueberschrift hat Ludwig (Archiv der Pharmacie CXCVII, 1—27 und 106—129) die Resultate der mit dem Mehlsorten von *Waizen*, *Roggen* etc., den Bestandtheilen und den Verfälschungen derselben bisher ausgeführten Untersuchungen systematisch abgehandelt, woraus für nicht selten vorkommende Mehlprüfungen guter Rath geschöpft werden kann.

15. *Aseptin.* Betrifft 2 von Hahn in Upsala (Archiv der Pharmacie CXCVI, 270) Mitte Juny 1870 in den Handel gebrachte Specialitäten, wovon innerhalb $3^1/_2$ Monaten schon 4000 Pfund abgesetzt worden waren, nämlich

a) *einfaches Aseptin*, welches blosse Borsäure ist, die in kleinen Mengen der Milch zugesetzt das Sauerwerden derselben verhindert, ohne den Geschmack zu verändern, und

b) *doppeltes Aseptin*, eine Gemisch von 2 Theilen Borsäure und 1 Kalialaun, welches Fleisch in (nicht neuen) Gefässen von

Eichenholz in Leim zu verwandeln vermag. Diese Wirkung besitzt nur die Borsäure, und der Alaun ist zugesetzt worden, um den dabei störend wirkenden Einfluss der Gerbsäure des Eichenholzes zu verhindern.

16. *Verwerthung des Gummis in der Myrrhe.* Bei der Bereitung der Myrrhentinctur kam Schuttlewortt (Chicago Pharmacist IV, 158) auf den Gedanken, ob der bekanntlich aus Gummi und fremden mechanischen Beimengungen bestehende und bisher weggeworfene Rückstand nicht verwerthet werden könne. Es stand ihm nun ein solcher Rückstand von 52 Pfund Myrrhe zu Gebote, und als er denselben in heissem Wasser gelöst, die Lösung colirt und klar absetzen gelassen hatte, bekam er 12 Gallonen (1 = 9 Pfund Wasser in Volum) eines leidlichen Mucilago, der zwar nicht zu pharmaceutischen Zwecken geeignet war, aber wenigstens zu einigen technischen Anwendungen verwerthet werden konnte. — Wer also so grosse Mengen von der Myrrhentinctur wie S. darzustellen hat, kann aus dem Rückstande immerhin noch einen Gewinn ziehen.

17. *Schwedische Zündhölzer.* Nach einer Untersuchung von Kriwanek (N. Jahrbuch für Pharmac. XXXVI, 113) haben die für die Verfertigung derselben nöthigen Massen eine andere Zusammensetzung, wie im vorigen Jahresberichte nach der Hager'schen Centralhalle dafür angegeben wurde, nämlich

a) für die *Masse* an den *Zündhölzchen* werden 8,77 Theile Glaspulver, 7,12 Th. Leim, 7,36 Th. neutrales chromsaures Kali, 46,76 Th. chlorsaures Kali, 5,39 Th. Eisenoxydhydrat, 13,07 Th. Braunstein und 7,41 Th. Schwefel mit einander verarbeitet, und

b) für die *Reibfläche* vereinigt man 3,65 Th. Leim, 3,19 Th. Eisenoxydhydrat, 13,06 Th. Braunstein, 50,34 Th. Antimonium crudum und 29,91 Th. amorphen Phosphor.

Die für beide Massen angegebenen Mengen der Ingredienzen sind Procente, wie Kriwanek sie bei der Analyse derselben erhalten hat.

18. *Amylum antipyreticum.* Zu einer *Feuerschutzstärke* gibt Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 268) folgende Vorschrift:

R. *Ossium* q. v.

Inmitte ossa in focum fornacis, ut ad albedinem urantur. Horum ossium ustorum pulveratorumque P. 10 primum superfunde Aquae destillatae fervidae P. 50, dein sensim Acidi sulphurici anglici P. 6. Mixtura agitata loco calido per dies duos seponatur et saepius agitatur. Tum, affusis Aquae destillatae P. 100, filtretur. Colaturae inmisce Magnesiae sulphuricae crystallisatae P. 5, antea solutas Aquae destillatae P. 25, et filtratione depuratus, dein post perfectam refrigerationem inter agitandum instilla Ammonii caustici soluti eam quantitatem, ut Ammonium praevaleat, odore dignoscendum. Praecipitatum exortum in linteum ingestum exprimatur, dein loco tepido siccetur et in mortario lapideo ad pulverem subtiliorem redigatur.

Hujus pulveris P. 2
Natri wolframici P. 1
Amyli triticei P. 6

exactissime commisceantur. Sit pulvis subtilissimus candidus, qui quantitate minima Carmini caerulei colore paullum caerulescente infici potest. Cave ne materialia, quae ad parationem adhibentur, ferrum centineant, vel inter parationem ferrum contingant.

Usus: Pulveri cum Aquae frigidae circiter quantitate duplici agitato inmiscitur aqua fervida, ut fiat liquor mucilaginosus, quo vestes texturae tenuioris solidantur, ne flammae admotae ardescant.

19. *Schimmelbildung auf Gummilösungen.* Nachdem an dem schwefelsauren Chinin vegetationsfeindliche Wirkungen (Jahresb. für 1869 S. 528) erkannt worden sind, hat man (Polyt. Notizblatt und Hager's Pharmac. Centralhalle XII, 182) durch einen geringfügigen Zusatz von diesem Chininsalz zu den Gummilösungen die Schimmelbildung auf denselben zu verhindern gesucht und dadurch den Zweck viel besser und weniger bedenklich zu erreichen befunden, als wie durch Kreosot, Carbolsäure, Quecksilberchlorid etc., weil ein damit versetzter Gummischleim wenigstens zum inneren Gebrauch unfähig wird. Allein durch das schwefelsaure Chinin bekommt der Gummischleim einen erkennbar bitterlichen Geschmack, und es erscheint daher fraglich, ob man auch dasselbe dem Mucilago Gummi arabici zusetzen darf, um so mehr, weil derselbe aus rein weissem Gummi mit der gesetzlichen Menge von Wasser bekanntlich nicht schimmelt, wenn man ihn nicht auf Jahre vorräthig macht. Will man den Gummischleim aus einem unreineren Gummi zum Kleben etc. für längere Zeit herstellen, so mag dagegen ein Zusatz von schwefelsaurem Chinin gemacht werden, wenn er jene Wirkung ausübt, so wie auch zur Tinte, um deren Schimmeln zu verhindern.

20. *Saffranin* ist, wie Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 245) mittheilt, kein aus Safran oder aus Saflor dargestelltes Präparat, sondern ein aus Anilin von R. Knosp dargestelltes Farbmaterial, welches den Saflor zu verdrängen bezweckt, und welches als ein dicker, bronceschimmernder Teig in den Handel kommt, der sich in Wasser völlig mit rosarother Farbe auflöst.

21. *African Red* ist nach „Reimann's Färber-Zeitung 1871 No. 11“ ein neuer rother Farbstoff für den Farbendruck und das Färben von Baumwolle, Wolle und Seide, welcher angeblich aus Naphtalin bereitet werden soll, und von welchem bis jetzt nur die Firma W. G. Thomson etC. in Manchester das englische Pfund (= 454 Grammen) zu 10 Gr. verkauft.

F. Geheimmittel.

Die zunächst folgenden 8 Geheimmittel hat Wittstein (Vierteljahresschr XX, 63) von G. Krause erhalten und auf ihre Bestandtheile untersucht:

1. *Thé Suisse* von Dr. Landolt in Näfels gegen Husten und andere Brustbeschwerden, zum Reinigen des Bluts etc. betrifft 7 Drachmen eines Thee's, welcher die gewöhnlichen Ingredienzen von Species pectorales enthält, in eine Papierrolle eingemacht ist und 6 Kreuzer kostet.

2. *Pektorinen* von Dr. Hohl in Heiden (Appenzell) gegen Krankheiten der inneren Brustorgane sind weisse etwa 1 Gramm schwere, 1 Zoll lange, 1/2 Zoll breite und messerrückendicke Plättchen, welche milde süss schmecken, aus Zucker, Dextrin und Stärke fabricirt sind und wovon 24 Stück in einer Schachtel 1 Franc kosten. Ist nicht mit dem Pektorin von Kent (Jahresb. für 1869 S. 433) zu verwechseln.

3. *Baume Suisse* (auch Baume Racine und Schweizer Wundbalsam genannt) ist eine 2 1/2 Zoll lange und fast 1/2 Loth wiegende Pflasterstange, die mit Emplastrum Minii adustum übereinstimmt und 6 Kreuzer kostet.

4. *Pois d'Iris* umfassen 99 Stück aus Radix Iridis florentinae gedrechselte, mit Stärke bepuderte und auf einen Faden gezogene runde Kügelchen von der Grösse zweigräniger Pillen. Zum Offenhalten von Fontanellen. Preis 1 Franc (vergl. Jahresb. für 1858 S. 8).

5. *Essentia dulcis* ist ein mit Zucker versetzter Auszug von Pomeranzenschalen und Fenchel mit Weingeist, wovon 1/2 Loth 24 Kreuzer kostet!

6. *Grains de Santé* von Dr. Frank sind 63 Stück zweigräniger, zu 4/5 aus Aloe und 1/5 Gummigutt bestehender und mit reinem Silber überzogener Pillen in einer Schachtel, welche 2 Francs (!) kosten.

7. *Poudre de Rubis* zum Schärfen von Rasirmessern, Putzen von Elfenbein, Horn und Metallen. Ist nur pulverisirter Bimstein, wovon 1/2 Loth in einem Glase 1 Franc (!) kostet.

8. *Theriac.* Betrifft eine Blechbüchse in einem versiegelten Papier mit der Aufschrift „Alla speziaria della testa d'Oro in Venezia" und enthält 1 Loth einer dicken, süsslich aromatisch riechenden und süsslich bitter aromatisch schmeckenden Extractmasse, worin kein Opium vorkommt, und welche 18 Kreuzer (!) kostet.

9. *Pommade contre la pityriasis du Cuir chevelu* erkannte Wittstein (am angef. O. S. 290) als eine Mischung von 96 Theilen Schweineschmalz mit 2 Theilen rothem Eisenoxyd und 2 Theilen rothem Quecksilberoxyd, welches letztere darin aber schon partiell zu Oxydul reducirt worden war. Die Salbe ist aschgrau, riecht schwach rosenartig, und kosten davon etwa 4 Loth in Frankreich 3 Francs, in Deutschland dagegen 2 Gulden (!).

Die hierauf folgenden 23 Geheimmittel sind ferner von Hager (Pharm. Centralhalle XII, 113—115 und 427—429) auf ihre Bestandtheile untersucht worden:

10. *Acerbo's Anti-Rheumatisches* und *Anti-Katarrhalisches Oel.* Bei verschiedenen Krankheiten der Pferde etc. (Preis 5 Francs). Das Recept ist:

R.	Euphorbii subt. pulv.	10,0
	Spir. Vini absol.	10,0
	Ol. Oliv. provinc.	80,0

Digere calore balnei aquae per horas viginti quatuor, tum coque ad consumptionem Spiritus Vini usque et per Gossypium cola.

11. *Alpenkräuter-Gesundheits-Liqueur* von Bohl. Preis 1 Thaler 11 Gr. für 350 Grammen eines Liqueurs mit den Auszügen von Sternanis, Zimmetcassie, Cort. Frangulae, Hb. Centaur., Radix Cichorei, Rad. Gentian. und wenig Aloe.

12. *Ayer's Pills* betreffen 25 aus Pfeffer, Coloquinten, Gutti und Aloe bereitete und mit einem aus Stärke und Zucker hergestellten Ueberzuge versehene Pillen.

13. *Hofrath Bahrs giftfreies Pulver zur Vertilgung der Nasenpolypen*, von einem Berliner Schwindler in Zeitungen ausgeboten, ist ein Schnupfpulver, dessen Hauptbestandtheil das Pulver von Galläpfeln ist, 24 Grammen für 2 Thaler.

14. *Für Blutandrang und Luftröhren-Verschleimung*, herausgegeben vom Erfinder C. Tänzer in Berlin, ist der Titel eines 12 Seiten langen Schriftchens, welches für 20 Gr. eine 150 Grammen betragende Flüssigkeit, die ein mit Essigsprit versetzter und mit etwas Arnica, Millefolium etc. macerirter Weingeist ist, und daneben für 5 Gr. einen Apparat anbietet, der aus einem kleinen Leinwandkissen besteht, welches beim Stockschnupfen mit 10 bis 15 Tropfen jener Flüssigkeit befeuchtet und um den Mund gebunden wird.

15. *Bockbier-Essenz* zur Darstellung eines künstlichen Bockbiers ist eine aus 1 Theil Hopfenzapfen mit 2 Theilen Holzessig und 8 Theilen Spiritus bereitete Tinctur.

16. *Hundswuth* (Wasserscheu), *Rinderpest* (Löserdürre). Unfehlbares und gründlich erprobtes Heilmittel gegen diese Krank-

heiten von A. Patkiewicz; dies ist der Titel einer 24 Seiten langen Broschüre, welche nebst 2 Gläsern für 2 Thaler verabreicht wird. Das *eine* Glas davon enthält 3 in Wachspapier gehüllte, 1/5 Loth schwere, gelblichweisse Täfelchen, welche ein Gebäck von Waizenmehl mit wenig Zucker und einer fettreichen Substanz (wahrscheinlich Samen von Anagallis arvensis und einer Euphorbia) sind, während das *andere* Glas eine aus Bleipflaster, Terpenthin und einem wahrscheinlich mit Gauchheilkraut gekochten fetten Oel bereitete Salbe einschliesst. Durch diese Mittel soll das Ausschneiden der Bisswunden von tollen Hunden überflüssig (?) werden.

17. *Zahnkitt* von Ostermaier ist ein Pulvergemisch von 7 Theilen kaustischem Kalk und 6 Theilen glasiger Phosphorsäure.

18. *Balsam of Life* (Lebensbalsam) von Prof. Cook ist eine filtrirte Abkochung von 20 Th. Borax, 1½ Th. Campher und 250 Theilen Wasser. 1 Liter davon. Gegen Zahnschmerzen und alle äusserlichen Hautkrankheiten.

19. *Bleichsuchtpulver* von Krüsi-Altherr in Gais (Appenzell) ist ein Gemisch von 2 Theilen Eisenpulver und 3 Theilen Kalmuswurzelpulver, wovon 30 Grammen 1½ Thaler (!) kosten.

20. *Bruchsalbe* von Sturzenegger in Herisau (Appenzell) ist ein Gemisch von 50 Theilen Fett und 1 Theil Lorbeeröl, wovon 30 Grammen 1 Thaler 20 Gr. (!) kosten.

21. CCC. — *Cordial-Drink* (Lebenstrank) von Dr. Cherwey, eine Kräuterlimonade gegen alle chronischen und scrophulösen Krankheiten, besteht aus 115 Grammen Wasser, 15 Grammen Spiritus, 2 Grammen Jodkalium, 5 Grammen Bittermandelwasser, 10 Grammen Zucker und 3 Grammen gebranntem Zucker. Wird für 17½ Gr. angeboten.

22. *Epilepsiemittel* vom Prof. Paoli in Rom als Fabrikant und Rigotti in Fiume als Verkäufer betrifft 8 Loth eines Pulvers für 6 Thaler 20 Gr. (!), bestehend aus 10 Th. Rad. Valerian., 2 Th. Rad. Paeoniae, 2 Th. Rad. Ari, 2 Th. Rad. Artemis., 1 Th. Cassia Cinnam. und 1 Th. Ammonium valerianicum (das letztere vielleicht aus der Valeriansäure in der Rad. Valerian. mit dem Ammoniak der Luft in dem Pulver entstanden).

23. *Haarbalsam, vegetabilischer,* von A. Marquart in Leipzig besteht aus 42 Grammen Wasser, 6 Grammen Eau de Cologne, 24 Grammen Glycerin und 1,8 Grammen Bleizucker, und kostet 2 Rthlr. !

24. *Haarregenerator* von Rosetter besteht aus 345 Grammen Rosenwasser, 50 Grammen Glycerin, 2 Grammen Schwefelmilch und 1,5 Gramm Bleizucker, und kostet 2 Thaler!

25. *Heilwundpflaster* von Krätz in Zeitz besteht aus Pix nigra, Resina Pini und Emplastrum fuscum.

26. *Hymettin-Injection* gegen Schleimflüsse. Besteht gegenwärtig aus 10 Grammen Gummi arabicum, 2 Grammen Alumen, 0,5 Gramm Zinkoxyd, 2 Grammen Eau de Cologne und 200 Grammen Wasser.

27. *Injection* (No. 2) gegen Gonorrhoe von Krause, aus dem medicinisch-polytechnischen Institut von Druschke in Berlin. Besteht aus 0,5 Gramm Zinkoxyd, 2,0 Grammen schwefelsaurem Bleioxyd, 50 Grammen Brunnenwasser und 30 Tropfen Tinct. Opii crocata (von Schädler untersucht).

28. *Honigtrank* des wirklichen Gesundheitsrathes Jacobi in Berlin, welcher bei allen unheilbaren Krankeiten hilft. Umfasst 7, je nach den Krankheiten wenig von einander abweichenden Flüssigkeiten, deren jede 350 Grammen beträgt, und welche im Wesentlichen eine Abkochung von Tamarinden mit Zucker, Weinstein, Spiritus und Himbeersaft sind. No. 1 enthält auch etwas Frangula-Abkochung und No. 7 etwas Baldrian und Myrrhe.

29. *Migräne*, unfehlbares Mittel dagegen von Wipprecht in Berlin, welches 3 Fläschchen umfasst, deren jedes 7 Grammen Spiritus enthält, in dem einen mit Spuren von gelöstem Schwefel, in dem anderen mit einer Spur Gerbsäure und in dem dritten mit einer Spur von einem Pflanzenauszuge.

30. *Milzbrandmittel* vom Oberamtmann Kleemann ist eine 14procentige Essigsäure in 3 halbpfündigen Flaschen, in der No. 3 farblos, in No. 2 mit wenig und in No. 1 mit viel gebranntem Zucker gefärbt.

31. Dr. Derrnehl's *Pulver gegen Blutarmuth* und *Blutstokkung* von Schröder in Berlin ist ein Gemisch von 16 Th. Ferrum pulv., 20 Th. Stärke und 65 Th. Zucker.

32. *Reinigungsthee* von Stroinsky ist das grob zerschnittene blühende Kraut von Centaurea Cyanus mit 4 Proc. Sennesblätter.

Nun folgen 26 Geheimmittel, welche von Schädler (Hager's & Jacobsen's Industrieblätter 1871 und Hager's Pharmaceut. Centralhalle XII, 113–115 und 427—428) auf ihre Bestandtheile untersucht worden sind.

33. *Gedächtniss-Limonade* von Raufer in Wien ist eine Mischung von 15 Theilen käuflicher Phosphorsäure, 15 Th. Glycerin und 70 Theilen Wasser. 5 Loth davon in einem viereckigen Glase werden für 1 Thaler (!) offerirt.

34. *Remedium miraculosum* von Steingräber in Rossleben zur Reinigung der Haut im Gesicht etc. ist ein Gemisch von 5 Th.

Zinkoxyd, 20 Th. Schwefelmilch, 70 Th. Wasser, $2^1/_2$ Th. Campherspiritus und $2^1/_2$ Th. Eau de Cologne. 45 Grammen davon kosten 10 Sgr.

35. *Bandwurmmittel* von Karig in Berlin wird erhalten, wenn man 1 Gramm Kupferoxyd, 1,5 Grammen Zimmetcassia und 10 Grammen Milchzucker vermischt und das Gemisch in 24 Pulver theilt, welche in einer Schachtel für 4 Thaler angeboten werden.

36. *Mittel gegen alle Leiden der Harnorgane* von Karig in Berlin besteht aus 24 Pulvern, welche durch gleiche Theilung eines Gemisches von 10 Grammen schwefligsaurem Natron, 4 Grammen Kochsalz und 4 Grammen Magnesia usta erhalten und für 1 Thaler angeboten werden.

37. *Gehöröl* von Chop in Hamburg gegen Harthörigkeit und Taubheit besteht aus 18 Grammen einer Mischung von 16 Grammen Provençeröl und 2 Grammen Cajeputöl.

38. *Makao-Tropfen* von Robertson & Minde in Leipzig, sollen einen Auszug von amerikanischen Kräutern betreffen, sind aber nur ein Gemisch von 1 Theil Tinctura Aurantii pomorum inmat. und 10 Theilen Hoffmannstropfen.

39. *Giftfreies Mittel gegen Ungeziefer* von Schlüter, Richter etc. ist eine Pasta aus bitteren Mandeln, Waizenmehl, Haferschrot und Zucker.

40. *Mittel gegen Husten, Brustleiden und Schwindsucht* von Mayen in Friedeberg ist ein Trank aus Malz, Meerrettig und Schwarzwurzel.

41. *Tinctur zum Pinseln bei Diphtheritis* von Karig in Berlin. Ist eine Mischung von 15 Th. Carbolsäure, 8 Th. Jodtinctur und 60 Th. Wasser, worin der grössere Theil der Carbolsäure ungelöst und jodhaltig auf dem Boden lagert.

42. Dr. Gräfe's *Augenwasser* von L. Roth in Berlin ist eine Lösung von 1,5 Grammen Zinkvitriol in 100 Grammen Fenchelwasser, schwach gefärbt durch Fenchelsamentinctur.

43. *Balsam Bilfinger gegen Rheumatismus und Gicht* besteht aus 45 Grammen Sapo niger, 40 Grammen Aqua, 10 Grammen Spirit. Vini, 10 Grammen Spirit. camphoratus, 20 Grammen Liquor Ammonii caust. und 5 Grammen Tinctura Capsici.

44. *Conservateur für Haarleidende* von E. Bühlingen in Leipzig besteht aus 10 Grm. Tinctura Arnicae, 10 Grm. Glycerin, 10 Grm. Spiritus und 60 Grm. Wasser. Wird für 2 Thlr. angeboten.

45. *Eau de Lys* von Lohse in Berlin ist ein Gemisch von 2 Grammen Zinkoxyd, 2 Grammen präparirtem Talkstein, 4 Grm. Glycerin und 200 Grammen Rosenwasser.

46. *Gichtöl* von Egener und Frey in Mainz und Rotterdam besteht aus 35 Th. Wasser, worin Bestandtheile von Guano vorkommen, 60 Th. Petroleum, 20 Th. Terpenthinöl, 15 Th. Salmiakgeist und 10 Th. Spiritus.

47. *Salbe gegen Gicht*, *Rheuma* etc. von G. Krätz in Zeitz besteht aus 60 Th. Schweinefett, 5 Th. Kienöl und 1 Th. Campher.

48. *Gichtwolle* von Neuenburg in Neu-Gersdorf ist Kammwolle mit Campher und wohlriechenden Oelen parfümirt.

49. *Injection bei Gonorrhoe* aus dem medicinisch-polytechnischen Institut von J. C. Druschke in Berlin. Sie besteht aus 0,5 Gramm Zinkoxyd, 1 Gramm schwefelsaurem Bleioxyd, 150 Grammen Wasser und 10 Tropfen Tinctura Opii crocata.

50. *Ohrenöl* von Neuenburg in Neu-Gersdorf ist eine Mischung von 8 Grammen Oleum camphoratum und 8 Tropfen Oleum caryophyllorum. Kostet 15 Gr.

51. *Pocken-Heil-Umschlag* von Dr. Otto aus dem ärztlich-polytechnischen Institut von Druschke in Berlin besteht aus 50 Grammen Glycerin, 380 Grammen Wasser und 10 Grm. schlechtem Gummi arabicum. Wird zu 2 Thaler (!) angeboten.

52. *Salbe gegen Salzfluss*, *Flechten* und ähnliche *Hautkrankheiten* von Schwarzlose in Berlin und Schwarz in Breslau. Betrifft 90 Grammen von der Salbe, welche Hager (Pharmaceut. Centralhalle XII, 64) unter dem Namen

Unguentum ad Eczema salinum empfohlen hat und welche nach Hager erhalten wird, wenn man 10 Th. gelbes Wachs, 30 Th. Schmalz, 2 Th. Carbolsäure und 1 Th. Perubalsam zu einer Salbe verarbeitet.

53. *Universalmittel gegen Rheumatismus* von Janke in Berlin. Betrifft 90 Grammen einer Mischung von Rüböl, Petroleum, Terpenthinöl, Wachholderöl und Wasser, die sich in der Ruhe zu 2 Schichten theilt.

54. *Universalgeist gegen Gliederreissen*, *Gicht und Podagra* von Willbrand in Berlin. Ist eine Lösung von 2 Grmm. Kochsalz und 2 Grammen Campher in 30 Grammen Salmiakgeist und 180 Grammen Brennspiritus, nebst etwas Schmutz.

55. *Victoria-Aeter-Water* ist ein Schönheitsmittel und zwar eine Lösung von 30 Th. Borax und 20 Th. Glycerin in 100 Th. Pomeranzenblüthwasser.

56. *Wallnussschalen-Auszug* von Schwarzlose in Berlin. Besteht aus wenig salpetersaurem Silberoxyd und chromsaurem Kupferoxyd in Ammoniak-haltigem Wasser aufgelöst.

57. *Pulverine Appert* ein Weinschönungsmittel. Ist pulverisirter Tischlerleim, wovon 100 Grammen 1 Franc kosten.

58. *Schutzmittel gegen geheime Krankheiten* von Wiedmer in Berlin ist eine Mischung von 4 Grammen schwefelsaurem Bleioxyd mit 180 Grammen Wasser.

Hierauf folgen Geheimmittel, welche meist von je einem Chemiker untersucht worden sind:

59. Dr. Lang's Reinigungspillen werden (Industrieblätter 1871 S. 373) werden nach folgendem Recept bereitet: *Hydrarg. sulphurati nigri* Grmm. 5, *Gutti* Grmm. 1, *Rad. Althaeae* Grmm. 0,5, *Gummi arab. sol.* q. s. M. f. pilul. N. 50.

60. *The mexican Hair-Renewer* ist nach den „Industrieblättern 1870 S. 380“ von Callup in London in den deutschen Handel gebracht und soll viel angewandt werden. Es ist eine Mischung von 1 Gramm Bleizucker, 3 Grammen Schwefelmilch, 32 Grammen Glycerin und 165 Grammen Wasser.

61. Dr. Livingston's *Ameisenbalsam*, wovon (Industrieblätter 1871 S. 388) der Afrika-Reisende Ahnelt in Charlottenburg ein Depot unterhält, ist eine Mischung von 72 Grammen Ricinusöl, 2 Grammen Perubalsam und 5 Tropfen Bergamottöl.

62. *Physichrom*, ein Regenerirungsmittel der natürlichen Farbe der Haare von Lamatsch in Wien, besteht nach den „Industrieblättern 1871 S. 397“ aus 2 Flüssigkeiten, wovon die *eine* durch Auflösen von 1,2 Grmm. Bismuthum nitricum cryst., 0,8 Grmm. schwefelsaurem Natron, 18,2 Grmm. unterschwefligsaurem Natron, 2,8 Grmm. salpetersaurem Alkali, und 1,3 Grmm. Kalihydrat in 81,7 Grmm. Wasser und 14,0 Grmm. Glycerin erhalten wird, und die *andere* als Vorbereitungsflüssigkeit eine Lösung von 0,9 Grmm. Kochsalz, 3,1 Grmm. Natronhydrat und 1,8 Grmm. krystallisirtem kohlensauren Natron in 74,2 Grmm. Wasser ist.

63. *Compensations-Extract* für die *Fluid-Heilmethode* von Simon in Lissa wird nach den „Industrieblättern 1871 S. 404“ erhalten, wenn man 30 Th. Kochsalz in 160 Th, Wasser löst und 8 Th. Salmiakgeist, 15 Th. Campherspiritus, 2 Th. Aether und 35 Th. einer nur colirten Tinctur von Arnicablüthen mit schwachem Spiritus dazu mischt.

64. *Eau de Charbon* von Dr. Chattami ist nach den „Industrieblättern 1871 S. 412“ ein Drittel-Pfund eines durch Fuchsin

schwach roth gefärbten Carbolsäurewassers, aromatisirt mit einer Lösung von 1 Tropfen Pfeffermünzöl und 8 Tropfen Chloroform in 20 Grammen Spiritus. Wird von dem Afrika-Reisenden Ahnelt in Charlottenburg für 1 Thaler 15 Gr. (!) angeboten.

65. *Aqua amarella* zum Haarfärben ist nach Siersch (Hager's Pharmaceut. Centralhalle XII, 113) ein Gemisch von Bleizucker, Kochsalz und Wasser.

66. *Karpathischer Kräuterthee* von Mervey in Pest ist nach Selle (Hager's Pharmac. Centralhalle XII, 114) ein Gemisch von Marrubium vulgare, Cistus Helianthemum und Radix Liquiritiae.

67. *Englisches Haarwasser* aus der Apotheke von Maschke in Breslau ist nach Kuhr (Hager's Pharmac. Centralhalle XII, 428) ein Gemisch aus Bleizucker, Schwefelmilch und Wasser.

68. *Regenerateur universel* von A. Tillandier besteht nach Kuhr (am angef. O.) aus einer Mischung von Bleizucker, unterschwefligsaurem Natron, Glycerin und Wasser, welche bald schwarzes Schwefelblei absetzt.

69. *Injection* (Einsprützung) vom Prof. Dr. Wagner ist nach Scriba (Hager's Pharmac. Centralhalle XII, 428) eine Lösung von 1 Theil Bleizucker und 1 Th. Zinkvitriol in 180 Th. Wasser. 182 Grammen davon werden für 1 Thaler 20 Gr. offerirt.

70. *Mittel gegen Sommersprossen* aus der Apotheke zur goldenen Krone in Ostrau (Mähren) besteht nach Jacobsen (Hager's Pharmac. Centralhalle XII, 429) aus einer *Flüssigkeit*, welche eine Lösung von 0,5 Grammen essigsaurem Quecksilberoxydul in 250 Grmm. Wasser ist, und einer *Salbe*, welche durch Vermischen von 2,25 Grmm. Merc. praecip. alb. und 42,75 Grmm. Ungt. pomadinum erhalten wird.

Anschliessend empfiehlt Hager gegen Sommersprossen eine Salbe, welche durch Vermischen von 2 Th. Zincum sulfocarbolicum, 25 Th. Glycerinum destill., 25 Th. Aqua Rosarum und 5 Th. Spiritus odoratus erhalten wird.

71. *Hair dye*, ein *Haarfärbemittel* von W. Abt in Wien, besteht nach Innhauser (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IX, 716) aus 3 Flüssigkeiten; die *eine* derselben ist eine Lösung von Pyrogallussäure in Wasser; die *zweite* ist eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in verdünntem Ammoniakliquor, und die *dritte* eine Lösung von Schwefelleber in Wasser.

72. *Tolma* von Brugier in Carlsruhe, angeblich das Neueste und Beste, was jetzt zur Erneuerung und Erhaltung der Haare existirt, ist nach Aé (Archiv der Pharmacie CXCVI, 258) nur

eine etwas roth gefärbte Lösung von 1 Theil schlechtem Glycerin in 10 Theilen Wasser mit ein wenig darin suspendirtem Sulphur praecipitatum, wovon 1/2 Pfund 1 Thaler (!) kostet. Ist nicht mit dem Tolma von Ziegler (Jahresb. für 1869 S. 436) zu verwechseln.

73. *Dermasot* von Bertschinger in Baden (Schweiz) gegen Fussschweiss ist nach den „Industrieblättern 1871 S. 348" eine Lösung von 7,5 Grammen essigsaurem Alaun (Thonerde?) in 120 Grammen Wasser mit 2 Tropfen Buttersäureäther und durch Rosanilin schwach gefärbt.

74. *Poudre divine* de Magnant père pour la Cicatisation et la guérison rapide des plaies purulentes et gangréneuses, dartres, ulcères, teigne, lépra, cancers, engelures, plaies d'armes à feu etc. Ist nach Hager (Pharmac. Centralhalle XII, 239) eine Mischung von 80 Theilen gepulverten gebrannten Gyps (sog. Gypsmörtel) und 20 Theilen Steinkohlentheer, wovon eine Schachtel, welche 100 Grammen davon einschliesst, zu 2 Franken (!) angeboten wird.

75. *Euchlorin-Toilette-Essig* (Preservativ-Cosmetique), von Dr. Meitzen in Cöln, ein Schutzmittel gegen Ansteckung aller Art, ist von Vohl (Archiv der Pharmac. CXCVIII, 221) chemisch untersucht worden. Er besteht aus 2 Flüssigkeiten: die *eine* davon, speciell *Euchlorin* genannt und in einem hellblauen Glase enthaltend ist farblos und nichts Anderes als Liquor Natri chlorati (Jahresb. für 1858 S. 113) in verdünnter Form, und die *andere* davon, speciell *Toilette-Essig* genannt und in einem ungefärbten Glase enthaltend, ist braun gefärbt und eine Lösung von Benzoeharz und einem Gemisch ätherischer Oele von Citrus-Arten in einer Mischung von Alkohol, Holzgeist und Essigsäure mit einer zufälligen Beimischung von Ketonen der Fettsäure-Reihe.

Meitzen fabricirt auch Eau de Cologne und ist Vohl der Ansicht, dass er zur Parfümirung des Toilette-Fssigs verdorbene Reste von ätherischen Oelen verwende.

Euchlorin hat Davy bekanntlich das aus freiem Chlor und einer oder mehreren niederen Säurestufen des Chlors gemengte Gas genannt, welches sich aus chlorsaurem Kali mit Salzsäure (Jahresber. für 1846 S. 71 entwickelt, und hat also Meitzen's Euchlorin damit nichts zu thun, indem der Liquor Natri chlorati zweifach-kohlensaures Natron, unterchlorigsaures Natron und Chlornatrium enthält und daher mit Säuren ein Gemisch von Kohlensäuregas und Chlorgas entwickelt, was also auch stattfinden muss, wenn der Toilette-Essig hinzukommt, aber da das Chlor in diesem mit mehreren organischen Körpern zusammen kommt, so ist die beabsichtigte desinficirende Wirkung des Geheimmittels von gar keiner Bedeutung.

76. *Pomade tannique pour la régénération des Cheveux blancs* von Filliol & Andoque in Paris enthält nach Geheeb (Archiv

der Pharmac. CXCVIII, 236) sowohl *Schwefel* als auch 7,787 Proc. *Bleizucker*, aber keine Spur von Tannin.

Dass endlich die Geheimmittel und Cosmetica auch in Nordamerika eine bedeutende Rolle spielen, ergibt sich aus der im verflossenen Jahre angefangenen Untersuchung derselben und Veröffentlichung der dabei erhaltenen Resultate von Ehrhardt (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. I, 270 und 271), von Miller (das. 294) und von Chandler (das. 362—369). Der Letztere hat allein über 50 dahin gehörige Gegenstände untersucht und gekennzeichnet, und sind dieselben meist auch von Hager in seiner „Pharmac. Centralhalle XII, 113-115 und 427—429“ aufgeführt worden. Hier dürfte es genügen, wenn ich nur die 4 von Ehrhardt und Miller untersuchten Substanzen als Beispiele aufführe:

a. Ludwig's *Anti Cholera Acid* ist nach Ehrhardt eine Mischung von 1 Theil concentrirter *Schwefelsäure*, 5 Theilen *Wein*, und 10 Theilen *Wasser*, wovon 4 Unzen in den westlichen Staaten von Amerika für 5 Dollar (!) angepriesen werden.

b. Hatte's *Remedy for Diseases of the Eye* besteht nach Ehrhardt aus einem Balsam und einem Augenwasser. Der *Balsam* ist ein Gemisch von 1 Drachma Butter und 2 Gran Extract von rothem Sandelholz, und das *Augenwasser* wird erhalten, wenn man Rosmarinblüthen mit Spiritus Anthos digerirt und filtrirt.

c. Kalydon's und Gowland's *Cosmetic Wash* wird nach Ehrhardt erhalten, wenn man von 1 Unze geschälten bitteren Mandeln mit 8 Grains Quecksilberchlorid und 1 Pfund Rosenwassser eine Emulsion anstösst, colirt, auspresst und filtrirt

d. *Epilepsiepulver* von Pleis, welche in Philadelphia und Umgegend als untrüglich angepriesen werden, betreffen nach Miller 24 Pulver, wovon jedes eine Mischung von 15 Grains Bromkalium und 5 Grains Enzianwurzelpulver ist.

Berichtigungen.

S. 204	Z. 14	von	unten	lies	1331,25	anstatt	1330,25
— —	„ 11 u. 7	„	„	„	0,36203	„	0,3618
S. 205	„ 12	„	„	„	0,36203	„	0,3618
— —	„ 11	„	„	„	0,0880	„	0,0882
S. 296	„ 11	„	„	„	Hübler	„	Hübner.
S. 345	„ 1	„	oben	„	1854	„	1852
— —	„ 25	„	unten	„	Aethylchlorür	„	Aetherchlorür.

III. Toxicologie.

Von

Dr. A. Husemann,

Professor der Chemie und Physik in Chur.

A. Anzeige toxicologischer und pharmacologischer Werke allgemeinen Inhalts.

1. Werber, A., Leerbook voor practische giftleer. Eerste gedeelte. Allgemeene giftleer. — Bijzondere giftleer. I. Prikkelnde giften. Vrij bewerkt en med aanmerkingen voorzien door L. Leonides van Praag te Leiden. Tweede gedeelte. II. Neurotische giften. III. Septische giften. Vrij bewerkt en med aanm. voorz. door Dr. L. Leonides van Praag en R. J. Opwyrda. Utrecht, C. v. d. Post jun. Amsterdam, C. G. van der Post. 8. XII und 212 pp.
2. Dragendorff, G., Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute in Dorpat. Beiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer Gifte. Erstes und zweites Heft. St. Petersburg, H. Schmitzdorff (Karl Röttger). 8. 184 pp.
3. Husemann, Aug. u. Thdr., die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmakologischer u. toxikologischer Hinsicht. Für Aerzte, Apotheker, Chemiker u. Pharmakologen bearb. 4. (Schluss-) Lfg. Berlin, Springer's Verl. gr. 8. VII u. 817—1178 pp.
4. Weinhold, Rud., die wichtigsten wildwachsenden und angebauten Heil-, Nutz- und Giftpflanzen mit besonderer Berücksichtigung der deutschen und schweizer Flora. Systematisch geordnet. Bonn, Ed. Weber. 8. 224 pp.
5. Schmidt, Th., Compendium der Arzneimittellehre m. Receptformularen. Zum Gebrauche f. klin. Praktikanten und junge Aerzte. 3. Aufl. Leipzig. Abel.
6. Jackson, R. E. Scoresby, note book of materia medica, pharmacology, and therapeutics. 2nd edit., revised, enlarged, and brought down to the present date. Edinburgh, Edmonston & Douglas; Simpkin. 8. 700 pp.
7. Molina, Angelo, trattato di materia medica. Dispensa X—XI. Parma, tip. Grazioli. 8. 163 u. 208 pp.
8. Trousseau, A., et H. Pidoux, traité de thérapeutique et de matière médicale. 8e édit., revue et augmentée sous les yeux des auteurs par Constantin Paul. 2e tirage avec corrections. 2 vol. Paris, 1870, Asselin. 8. CXVI u. 1942 pp.
9. Waring, E. J., manual of practical therapeutics, considered chiefly with reference to articles of the materia medica. 3rd ed. Churchill. 8. VIII u. 876 pp.
10. Napheys, G. H., modern therapeutics: a compendium of recent formulæ and specific therapeutical directions. Second edition, revised and improved. Philadelphia. VIII u. 412 pp.

11. Ruspini G., manuale eclettico di rimedî nuovi. Settima edizione rifusa e notevolmente aumentata. Bergamo, tip. Pagnoncelli. 16.
12. Hofmann, A. W., die organische Chemie u. die Heilmittellehre. Rede zur Feier d. Stiftungstages d. medicinisch-chirurg. Friedrich-Wilhelms-Instituts u. der medicinisch-chirurg. Akademie f. das Militair am 2. August 1871 geh. Berlin. Hirschwald. 8. 26 pp.
13. Colette, Ferdinando, ricordi storici della cattedra e del gabinetto di materia medica nella Università di Padova. Padova, tip. Randi. 8. 48 pp. con una tavola.
14. Weinberger's Recepttaschenbuch und Anleitung zum Receptiren nach dem metrischen (Grammen) Gewichte mit besonderer Berücksichtigung der neuesten Arzneimittel fortgeführt und erweitert von Ign. Löwy. Erlangen, Enke. gr. 16. VI u. 899 pp.
15. Medicamentorum formulae in usum medicorum. Editio 3a. Amstelodami, J. Noordendorp. 8. 2 u. 32 bl.
16. Veiledning til Receptskrivning efter Gramwægt og ved Anvendelsen af den norske Pharmacopoe af 1870. Christiania.
17. Jeannel, J., formulaire officinal et magistral international, comprenant environ 4,000 formules tirées des pharmacopées légales de la France et de l'étranger ou empruntées à la pratique des thérapeutistes et des pharmacologistes; suivi d'un mémorial therapeutique. Paris, 1870, Baillière. 18. XLIV u. 976 pp.
18. Mohammed, Arzâni (Hâkim Mohammed Akbar). قرابادين قادری Qarâbâdini-i-Qâderi. Compound medicines. Hindustani translation. Lucknow, 1870. Fol. 374 pp.

Das Werk von Dragendorff bringt eine zusammenhängende Darstellung der zahlreichen und schätzenswerthen Untersuchungen über den gerichtlich-chemischen Nachweis organischer Gifte, welche seit einigen Jahren aus dem pharmaceutischen Institute in Dorpat hervorgegangen sind. Da die Resultate dieser Arbeiten grösstentheils in wenig zugänglichen Dissertationen niedergelegt sind, der Verfasser ausserdem den Gegenstand der meisten wieder aufgenommen und weiter verfolgt hat, so wird derselbe für diese Publication auf den Dank aller Derjenigen rechnen können, die an den Fortschrîtten der forensischen Chemie Antheil nehmen. Auch den Lesern unseres Jahresberichtes, denen die Forschungen Dragendorff's und seiner Schüler nach ihren hauptsächlichsten Ergebnissen aus unseren Referaten bekannt sind, empfehlen wir das Werk auf das wärmste. Sie finden darin nicht nur diese mühevollen Untersuchungen in extenso mitgetheilt, sondern daneben mancherlei bisher nicht veröffentlichte neue Beobachtungen des Verfassers. — Von den in Aussicht genommenen drei Heften liegen bis jetzt 2 vor. Das erste Heft behandelt die Alkaloide Coniin und Nicotin, die giftigen Bestandtheile der Digitalis, die Alkaloide in Aconitum und das Colchicin, und im Anschluss daran einige unwichtigere verwandte Pflanzengifte, wie Lobelin, Convallamarin und Convallarin, Helleborein, Delphinin und einige andere. Im zweiten Hefte haben die Alkaloide des Sabadillsamens, das Cinchonin, die Opiumalkaloide und das Curarin ihren Platz gefunden. Das dritte Heft endlich wird die Gifte der Brechnuss, Emetin, Physostigmin, Atropin, Hyoscyamin und Cantharidin, sowie einen Rückblick auf die bisher unternommenen gerichtlich-chemischen Arbeiten des Verfassers enthalten.

B. Einzelne Gifte und Arzneimittel.

1. Lender (Berlin), der Gift-Stoff und der Arzneikörper der Luft. Vortrag gehalten zum Besten der Verwundeten am 9. Aug. 1871 im Conversations-Saale zu Kissingen. Kissingen, Schachenmayer. 12. 24 pp. (Handelt über Ozon).

2. Amory, R., experiments upon the physiological action of bromide of potassium and ammonium, as determined on man and the lower animals. Boston.
3. Charropin, Paul-Gaston, Du protoxyde d'azote comme agent anesthesique. Strassburg. 4. 29 pp. 1870.
4. Vaudey, Jules, Recherches expérimentales sur la physiologie de l'acide arsénieux. Strassburg. IV. 40 pp. 1870.
5. Valette, De l'empoisonnement par l'hydrogène arsénié. Lyon. 8.
6. Fraser, Thomas R., Sketch on the present state of our knowledge respecting the action of mercury on the liver. (Read before the Med. Chir. Soc. of Edinburgh. 1 Febr.). Edinburgh, printed by Oliver and Boyd. 24 pp.
7. Plümers, Heinr., Ueber das Quecksilberäthylchlorid (Aethylsublimat) in physiologischer, chemischer und therapeutischer Beziehung. Berlin, Diss. 8. 28 pp.
8. Heubel, Emil, Pathogenese u. Symptome der chronischen Bleivergiftung. Experimentelle Untersuchungen. Berlin, Hirschwald. gr. 8. IV u. 144 pp.
9. Champy, Charles, Etude comparée de l'action physiologique des sel potassiques et sodiques et en particulier de leurs chlorures. Strassburg. 25 pp. 1870.
10. Jovitzn, Démètre, Recherches expérimentales sur l'azotate de potasse et de soude. Thesè. Paris.
11. Mainzer, M., Ueber die Einwirkung des Alkohols auf die Temperatur des gesunden Menschen. Bonn. Diss. 8.
12. Liebreich, Osc., das Chloralhydrat ein neues Hypnoticum und Anaestheticum und dessen Anwendung in der Medicin. Eine Arzneimittel-Untersuchung. Dritte umgearbeitete und mit therapeutischen Erfahrungen vermehrte Auflage. Berlin, Otto Müller. 8. 124 pp.
13. Zuber, Hub. Jules Cesar, Du chloral. Recherches chimiques et expérimentales. Strassburg. IV. 44 pp.
14. Lewin, Wolff, Historisch kritische Untersuchung über die physiologische Wirkung der Blausäure. Berlin. 8. 32 pp.
15. Zimm, Rud., Eine Carbolsäurevergiftung. Berlin. 8. 32 pp.
16. Burgemeister, A., das Glycerin, seine Geschichte, Eigenschaften, Darstellg., Zusammensetzg., Anwendg. u. Prüfg. nebst den wichtigsten Zersetzgn. u. Verbindgn. Eine gekrönte Preisschrift. Berlin Nicolai's Verl.
17. Fargier-Lagrange, Charle-Marie Jos., Essai thérapeutiques sur la triméthylamine. Strassburg. IV. 36 pp. 1870.
18. Haudelin, Eugen, Ein Beitrag zur Kenntniss des Mutterkorns in physiologisch chemischer Beziehung. Dorpat, Heinr. Laakmann. 8. 42 pp.
19. Holmes, Charles Lucien, études expérimentales sur le mode d'action de l'ergot de seigle. Paris, 1870, Masson. 8. 99 pp. et pl.
20. Bailly, M., ergot, ergotine, action physiologique et propriétés thérapeutiques. Paris. (imp. Hennuyer). 39 pp.
21. Rückert, C. A. W., Beiträge zur Kenntniss der Wirkung des Muscarins, einer im Fliegenpilze enthaltenen Pflanzenbase. Marburg, C. L. Pfeil. 8. 53 pp.
22. Weigelin, Ferd., Untersuchungen über die Alkaloide der Sabadillsamen. Dorpat, Mattiesen. 8. 48 pp.
23. Fothergill, J. M., Digitalis; its mode of action and its use, an inquiry illustrating the effect of remedial agents over diseased conditions of the heart. The Hastings Prize Essay of the British Medical Association for 1870. London, Lewis. 8.
24. Tonini, Carlo, il tobacco: dissertazione. Verona, tip. Franchini. 8. 196 pp.

25. Fusina, Vincenzo, sopra gli abusi di fumare tobacco nella età giovanile e di alcuni danni che ne provengono: osservazioni. Genova, tip. Faziola. 8. 12 pp.
26. Fraser, Th., On the Combi Arrow Poison (Strophulus hispidus DC.) of the Manganga district of Africa. Edinb. (Phil. Tranoact.).
27. Gemma, A. M., dell' uso del solfato di stricnina nei fenomini nervosi pellagrici ed oligocitemici. Padova, tip. Prosperini. 8. 20 pp
28. Schulte, A., Ueber den Einfluss des Chinins auf einen Oxydationsprocess im Blute. Bonn, Diss. 8. (Abgedruckt in Buchners Repert. H. 9. p. 589).
29. Ravené, J. H. R., Ueber einige Beziehungen des Chinin zum Blute. 2. 3. Bonn. 8. 48 pp.
30. Jobst, Julius (v. d. Firma Fridr. Jobst), Ueber das Wesen und die Anwendung des citronensauren Chinoidins als Fiebermittel. Zweite verbesserte u. vermehrte Auflage. Stuttgart. (Nicht im Buchhandel). 8. 24 pp.
31. Schroff jun., C. v., Beitrag zur Kenntniss d. Aconit. Wien. Braumüller. 8. 68 pp.
32. Calkins, A., Opium and the opium appetite; with notices on alcoholic beverages, cannabis Indica, tobacco and cocao, and tea and coffee, in their hygienic aspects and pathologic relations. Philadelphia. 8. 390 pp.
33. Siebert, Vincent, Untersuchungen über die physiologischen Wirkungen des Apomorphin. Dorpat, Laakmann. 8. 71 pp.
34. Leven et Laborde, recherches expérimentales sur l'action physiologique de l'ésérine, alcaloïde de la fève du Calabar (Physostigma venenosum). 19 pp. Paris. Delahaye.
35. Pandor, Eug., Beiträge zu dem gerichtlich chemischen Nachweise des Brucins, Emetins und Physostigmins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben. Dorpat. Diss. 8. 56 pp.
36. Rennard, Eugen, Das wirksame Princip im wässrigen Destillate der Canthariden. Dorpat, Laakmann. 8. 32 pp.
37. Despinoy et Garreau, des eaux et des extraits de foie de morue et de leurs propriétés medicinales. 32 pp. Asselin.
38. Caroompambin Vichacadiccomaroondoo, or remedy against venenous bite. Pondichery, 1868. 32. 66 pp.
39. — or unguent against the venenous bite of serpents, Ibid. 32. 92 pp.
40. Schrötter, L. v., Ueber die Wirkung der Digitalis und Tr. Veratri viridis auf die Temperaturverhältnisse bei der croupösen Pneumonie. (Aus dem LXII. Bd. der Sitzgsber. d. Wien. k. k. Akad. II. Abth. Juniheft. Jahrgang 1870). Mit 5 Tafeln. gr. 8. 34 pp. Wien.
41. Schrötter, Ueber die Wirkung des Tartarus emeticus und des Chininum bisulfuricum auf die Temperatursverhältnisse der croup. Pneumonie (Sep. Abdr.). Mit 5 Tafeln. gr. 8. 34 pp. Wien.
42. Boehm, Rudolf, Studien über Harzgifte. Würzburg, Stuber. 8. 96 pp. Mit 1 lithogr. Tafel.
43. De l'Arbre, W. F., Ueber das Verhalten der Alkaloide zu Galle und zu gallensauren Salzen. Dorpat. Diss.
44. Gützloe, E., Ueber den Einfluss chemischer Agentien auf die Brownsche Molecularbewegung. Bonn. 8. 1870.
45. Boeck, H. v., Untersuchungen über die Zersetzung des Eiweisses im Thierkörper unter den Einflusse von Morphium, Chinin und arseniger Säure. München, Riegen. 8. 65 pp.

---

a. Unorganische Gifte und Arzneimittel.

1. Chlor.

Vergiftung mit Salzsäure. — Johnson (Brit. medic. Journ. March 4) berichtet einen tödtlich verlaufenen Fall von Selbstvergiftung mit einem Theelöffel voll Salzsäure, der sich dadurch auszeichnet, dass bei Lebzeiten kein Schmerz in der Herzgrube, die selbst gegen Druck keine Empfindlichkeit zeigte, bestand und dass plötzlich Athemnoth und Rasselgeräusche auftraten, die zur Ausführung des Luftröhrenschnitts nöthigten, der jedoch das letale Ende nicht abwandte. Der Tod erfolgte 10 Stunden nach dem Verschlucken des Giftes und fand sich bei der Section Injection nebst schleimig-eitrigen Massen in der Luftröhre und in den Bronchien, während das Lungengewebe gesund war. In einem gewissen Gegensatze zu diesem Falle steht ein anderer von Constantin Paul (Bull. gén. de thérap. Octbr. 20 p. 364), ebenfalls eine Selbstvergiftung bei einem jungen Mädchen betreffend, aber mit Ausgang in Genesung, trotzdem ein halbes Glas voll *Esprit de sel* genommen wurde, und besonders characterisirt durch die Gastralgie, welche selbst noch vier Wochen nach der Vergiftung fortdauerte. In beiden Fällen bestand eine starke Verätzung im Munde und Schlunde, welche jedoch nicht in die Tiefe drang; die Aetzschorfe hatten das bekannte grauweisse bis aschgraue Aussehen und glichen in Paul's Falle genau diphtheritischen Membranen. Paul hebt deswegen hervor, dass unter Umständen bei mangelnder Anamnese wohl eine Verwechslung mit Diphtheritis möglich sei, wovor bei seiner Kranken allerdings das mangelnde Fieber und das Vorhandensein ähnlicher Verletzungen an den Lippen und an den Wangen sicherten.

Nachweis der Salzsäure. — Bekanntlich bietet der chemische Nachweis freier Salzsäure im Magen und Mageninhalt, wenn nur kleine Mengen davon vorhanden sind, ganz besondere Schwierigkeiten. Ihre Isolirung durch Destillation gelingt kaum oder doch nur unvollständig, da die Operation bis zur Verkohlung der organischen Materien fortgeführt werden muss, wenn nur ein Theil der Säure verflüchtigt werden soll. Dabei ist dann aber zu befürchten, dass aus den normal im Mageninhalt vorhandenen Chlorüren durch die freien Säuren des Magensaftes oder durch mit den Nahrungsmitteln eingeführte Essigsäure Salzsäure entbunden wird. Auch der Vorschlag von Roussin, die zu untersuchende Masse in zwei genau gleiche Hälften zu theilen, die *eine* mit Soda zu versetzen, dann beide unter den nämlichen Umständen einzuäschern und nun in beiden die Quantität der vorhandenen Chlorüre quantitativ zu bestimmen, wo dann bei Gegenwart von freier Salzsäure in der mit Soda behandelten Hälfte mehr Chlor gefunden werden muss — wird in solchen Fällen im Stich lassen, wo nur wenig freie Salzsäure vorhanden ist. Von diesen Erwägungen geleitet,

hat M. J. Bouis (Compt, rend. LXXIII. No. 19 p. 1109) sich bemüht, eine zuverlässigere und empfindlichere Methode für den chemischen Nachweis der Salzsäure in Vergiftungsfällen aufzufinden. Er ging dabei von der Voraussetzung aus, dass ein organisches Untersuchungsobject, welches freie Salzsäure enthält, nach Zusatz von einer kleinen Menge Blei- oder Manganhyperoxyd bei gelindem Erwärmen Chlor entwickeln, oder auf Zusatz von etwas salpetersaurem Kali bei gleicher Behandlung Königswasser erzeugen müsse, während eine Masse, die nur Chlorüre enthielt, unter diesen Umständen jene Körper nicht liefern könne. Versuche bestätigten diese Annahme und es handelte sich daher nur noch darum, festzustellen, welche von den beiden Reactionen den Vorzug verdiene. Bouis entscheidet sich für die zweite, denn wenn auch das Auftreten des Chlors leicht durch jodkaliumhaltigen Stärkekleister oder durch seine oxydirende Wirkung auf schweflige Säure erkannt werden kann, so kann doch die Entbindung kleiner Mengen desselben durch die Anwesenheit thierischer Materien ganz verhindert werden. Dagegen kann die Bildung von Königswasser durch seine lösende Wirkung auf Gold stets sicher constatirt werden. Am empfindlichsten gestaltet sich das Verfahren, wenn man das salpetersaure Kali durch chlorsaures Kali ersetzt. Man verfährt folgendermassen: Nachdem man die verdächtigen Materien durch Leinwand colirt und die gewonnene Flüssigkeit durch zuvor mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschenes Papier filtrirt hat, bringt man ein kleines Streifchen Goldblech oder Blattgold hinein und fügt einige Stückchen chlorsauren Kalis hinzu. Setzt man nun das Gemenge ein bis zwei Stunden oder nöthigenfalls noch etwas länger der Wärme des Wasserbades aus, so erweist sich das Gold angegriffen, wenn auch nur die geringste Spur freier Salzsäure zugegen war, und Zinnchlorür zeigt das gelöste Gold augenblicklich an. Aus der Menge des gelösten Goldes kann man auf diejenige der vorhanden gewesenen Salzsäure schliessen. Ist die Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeiten sehr beträchtlich, so verdunstet man sie mit dem Zusatz von Gold und chlorsaurem Kali auf dem Wasserbade. Bouis hat auf diese Weise einige Centigrammes Salzsäure in einer grossen Menge Flüssigkeit aufzufinden vermocht. Derselbe hat sich zugleich überzeugt, dass Lösungen von Kochsalz und chlorsaurem oder salpetersaurem Kali, selbst wenn man sie mit solchen Säuren, welche, wie Essigsäure und Milchsäure, in den Nahrungsmitteln vorkommen, sieden lässt, keine Wirkung auf Gold ausüben. Dass man sich vor Anstellung des Versuches zu vergewissern hat, dass das Versuchsobject nicht freie Schwefelsäure oder Salpetersäure enthält, ist selbstverständlich. Das Verfahren giebt nach Bouis so ausgezeichnete Resultate, dass man demselben seine zu grosse Empfindlichkeit vorwerfen könnte, wenn es sich bestätigen sollte, dass der Magensaft, wie manche Physiologen annehmen, freie Salzsäure enthält. Der Verf. ist zur Entscheidung dieser Frage mit Versuchen über die Zusammensetzung des Magensafts verschiedener Thiere beschäftigt.

Chlorüre. — Rabuteau (Compt. rend. LXXIII, 24. p. 1330. Union méd. 32 p. 150. 53 p. 184. 60 p. 207. 65 p. 325. 70 p. 387 71 p. 471. 90 p. 628) giebt auf Grundlage physiologischer Untersuchungen eine Darstellung der Wirkung verschiedener Verbindungen des Chlors mit Metallen. Hiernach wirken *Chlornatrium*, *Chlorammonium* und *Chlorkalium* fördernd auf den Stoffwechsel, indem sie die Harnstoffausscheidung nicht unerheblich vermehren, wenn sie mit der Nahrung täglich zu 5 Grm. eingeführt werden. Diese Action muss zum grössten Theil auf directe Förderung der Oxydationsprocesse im Blute bezogen werden, theilweise aber auch auf Vermehrung der Menge und Acidität des Magensaftes, welche Rabuteau bezüglich des Chlornatriums bei einem Gallenfistelhunde experimentell constatirte. Chlorammonium wirkt dabei pulsbeschleunigend und diuretisch, dagegen nicht schweisstreibend; Chlorkalium bedingt eine Herabsetzung der Pulsfrequenz und schwache Diurese.

Alle drei Verbindungen rufen in den angegebenen kleinen Mengen Obstipation hervor. Chlornatrium und Chlorammonium können zu 4 Grm. bei Hunden in die Schenkelvene injicirt werden, ohne erhebliche Befindensstörung zu veranlassen, während die Injection von 1 Grm. Chlorkalium sofortigen Herzstillstand und Tod zur Folge hat. *Chlormagnesium* tödtet zu 4 Grm. auf dieselbe Weise, während es zu 1 und 2 Grm. ausser Obstipation keine Symptome veranlasst. Chlorammonium erscheint in geringen Mengen im Speichel; weitaus der grösste Theil wird binnen 3 Tagen durch die Nieren eliminirt.

Interessant sind Rabuteau's Beobachtungen über das *Eisenchlorür*. Von demselben können 0,25—0,5 Grm. bei Hunden in die Schenkelvene injicirt werden, ohne etwas Anderes als vorübergehende Schwäche zu erzeugen. Das Eisen wird dann nur Spurenweise durch die Nieren, zum grössten Theil aber mit den Fäces eliminirt. Injicirt man jedoch 1 Grm., so tritt wie beim Chlorkalium sofortiger Herzstillstand ein, das Blut bleibt dabei flüssig und in den Lungen finden sich keine Emboli, welche auf eine Coagulation hindeuteten. Vom Magen aus wird das Eisenchlorür sehr rasch resorbirt, so dass bei Thieren, welche davon 0,25—0,5 Grm. erhalten hatten, sich schon nach wenigen Stunden nur Spuren davon nachweisen liessen. Da nun nach Rabuteau's Versuchen sowohl das metallische Eisen als dessen Oxyde und das kohlensaure Eisen sich im Magen unter dem Einflusse der Salzsäure in Eisenchlorür verwandeln, so hält er letztere Verbindung für das rationellste Eisenpräparat, das sich ihm auch in der Praxis bewährte und von Patienten gut ertragen wurde, womit freilich deutschen Aerzten kaum etwas Neues gesagt sein dürfte.

Eisensesquichlorid erfährt nach Rabuteau durch Proteïnstoffe und andere organische Substanzen eine Reduction, die auch im Organismus eintritt. Ebenso verhalten sich *Goldchlorid* und *Palladiumchlorür*. Die beiden letzteren Substanzen bewirken bei längerer Darreichung Nierenentzündung und Albuminurie. Da Ei-

weissausscheidung durch die Nieren auch durch Silbersalpeter und Bleiverbindungen sowie nach früheren Experimenten von Rabuteau nach Cadmium- und Uransalzen eintritt, schlägt er vor, die Affection als Albuminuria metallica zu bezeichnen.

2. Jod.

Jodsaures Kali. — Die Giftigkeit des jodsauren Kali wird von Melsens (Compt. rend. LXXII, 11 p. 296) auf Grund neuer Thierversuche auf's Neue behauptet. Hunde, welche dasselbe subcutan erhalten und innerlich stärkmehlhaltige Nahrung bekommen, zeigen nach einigen Stunden blauviolettes Erbrechen, das nur durch Reduction des betreffenden Salzes im Organismus erklärt werden kann. Eine solche Reduction vermögen nach Melsens frische Muskelsubstanz, Leber und Drüsenmassen, nicht aber Bluteiweiss und Blutfaserstoff zu bewirken. Auf das blauviolette Erbrechen folgt Emese von stark schleimigen Massen. Drei Grm. subcutan injicirt tödten Hunde von mittlerer Grösse binnen 24 Stunden. Blut in Contact mit Lösung von jodsaurem Kali färbt sich hochroth und giebt später ein granatrothes bis braunes Liquidum.

Jodkalium. — In England ist die Aufmerksamkeit der Aerzte mehrfach auf Exantheme gelenkt, welche nach dem Gebrauche von Jodkalium auftraten. So hat Bradbury (Brit. medic. Journ. Febr. 4 p. 120) in Cambridge bei einem Bierbrauer das Auftreten von Purpura haemorrhagica beobachtet. Langdon Down (Brit. med. Journ. Apr. 22 p. 422) sah mehrfach im Verlaufe von Jodkalium-Kuren Erysipelas auftreten, welches seinen Sitz stets im Gesichte hatte und mit Jodschnupfen in Verbindung gestanden zu haben scheint. In einem Falle verbreitete es sich auch auf die behaarte Kopfhaut, Delirien traten hinzu und es entwickelte sich eine Bronchopneumonie und Pleuritis, in Folge deren der Kranke zu Grunde ging. Dass die letztgenannten Affectionen auch als Folge des Jods anzusehen seien, dürfte kaum angenommen werden können.

3. Brom.

Die physiologische Wirkung des Bromkaliums ist von H. J. H. J. Schouten in Leiden zum Gegenstande einer im 2. Heft des Arch. der Heilkd. p. 96 veröffentlichten ausführlichen Studie gemacht, welche hier jedoch nur kurz erwähnt werden kann. Was den Zustand des Herzens nach Einspritzung tödtlicher Gaben in die Venen anlangt, so ist, wenn die Menge des Salzes gering und die Lösung schwach war, das Herz noch stets reizbar und zeigt selbst spontane Contractionen, die jedoch vorzugsweise den Vorhöfen angehören. Bei etwas grösseren Mengen oder bei Einspritzung in die Vena jugularis sind die Kammern ruhig, contrahiren sich aber noch auf elektrischen Reiz. Ist die Menge noch grösser oder wirkt das Bromkalium ganz unvermischt auf das Herz, so

steht das ganze Herz still und ist auch gegen elektrischen Reiz unempfindlich. Der erste Effect bei Einspritzung in die Jugularvene ist Verlangsamung der Herzschläge und Vergrösserung der Pausen. Der Tod von Kaninchen erfolgt nach Einführung weniger Ccm. einer 2 %-Lösung in die Drosselvene, während 25 Ccm. von der Vena cruralis aus nicht tödtlich wirken und bei Einspritzung in die Carotis oder Arteria cruralis 3½ %-Lösung in derselben Menge tolerirt wird. Von 1 % Lösung können 50 Ccm. bei langsamer Einspritzung ertragen werden. Einspritzungen von Bromnatrium haben keinen Effect, während Chlorkalium wie Bromkalium wirkt. Hunde vertragen von der Cruralvene 50, von der Carotis 60 Ccm. einer 3½ % Lösung; 3 Ccm. einer 6 % Lösung tödten unmittelbar; dieselbe Menge Chlornatrium hat keine Wirkung auf die Herzaction. Subcutan können Kaninchen 6 Grm. ertragen, 10 Grm. tödten in 1½ Stunden. Chlorkalium scheint etwas kräftiger zu wirken als Bromkalium. 6 Grm. Bromnatrium wirken nicht störend. Vom Magen toleriren Kaninchen 6 Grm., Hunde 10 Grm., welche letztere Dosis Kaninchen in kurzer Zeit (bis 1½ Stunden) tödtet. Bei den vergifteten Thieren war Mattigkeit und Unsicherheit der Bewegungen nach grossen Dosen unverkennbar, Muskelzittern trat nur bei Injection in das Blut und hauptsächlich bei der in die Carotis auf.

Kleine und überhaupt alle Dosen, welche nicht tödtlich wirken, afficiren niemals Sensibilität und Motilität noch bedingen sie Hypnose, steigern dagegen die Pulsfrequenz nach Injection in das Blut oder unter die Haut rasch, nach interner Einführung später, und zwar um so höher, je niedriger die normale Pulsfrequenz ist. Bleiben die Thiere am Leben, so folgt später ein Sinken unter die normale Pulszahl. Bromnatrium beeinträchtigt die Pulsfrequenz nicht.

Der Blutdruck wird auch durch kleine Gaben Bromkalium herabgesetzt. Bei durchschnittenen Vagi resultirt zunächst erhöheter Blutdruck und Vermehrung der Pulsfrequenz, gerade wie bei Injection von Kochsalzlösung, wo indess die Pulsfrequenz rasch zur Norm zurückkehrt, während sie sich bei Injection von Kalisalzen immer deutlicher offenbart. Es scheint somit der Einfluss des Vagus durch das Bromkalium herabgesetzt zu werden. Ob der Tonus der Gefässwandungen durch Bromkalium ebenfalls herabgesetzt wird, konnten Schouten nicht experimentell eruiren, doch hält er es für wahrscheinlich und glaubt, dass eine Ernährungsstörung im Organismus zu Stande komme, die einen geringeren Stoffwechsel, namentlich der Muskeln und Nerven, mit sich führe, wodurch die Herzthätigkeit natürlich abnehme, aber auch die Innervation durch den Vagus und die vasomotorischen Nerven; daraus resultire Zunahme der Pulsfrequenz, jedoch nicht so viel, dass der Blutdruck seine normale Höhe erreiche. Die Herzarbeit nach Bromkaliumdarreichung sei somit verringert und bei grossen Gaben sinke die Leistungsfähigkeit so, dass auch die Pulsfrequenz abnehme.

Schouten identificirt im Allgemeinen die Wirkung des Bromkaliums mit dem der Kalisalze und sieht in der Verschiedenheit

der Wiederausscheidung der einzelnen Salze einen Erklärungsgrund für die etwaigen Wirkungsdifferenzen derselben. Vom Bromkalium konnte er bei Kaninchen die Angabe Rabuteau's (Ber. f. 1868 S. 452), dass die Elimination 4 Wochen dauere, nicht constatiren. Nach Injection von 2,8 und 5 Grm. fand sich am 4. und 6. Tage kein Brom mehr im eingeäscherten Urin.

Chronische Bromvergiftung. — Von verschiedenen englischen Aerzten, wie Noble (Brit. med. Journ. Sept. 23), Needham (ibid.), Provis (ibid.), Foss (ibid.) und Wood (ibid. Octbr. 14) werden Fälle von Vergiftung durch längeren Gebrauch von Brompräparaten, insbesondere von Bromkalium, neben welchen nur in einem Falle von Foss Bromammonium die Ursache der Erkrankung war, mitgetheilt. Das Medicament war bei den betreffenden Kranken, welche sämmtlich an Epilepsie oder Geistesstörungen litten, meist mehrere Monate, in dem Falle von Noble nur 6 Wochen lang verabreicht und zwar schliesslich in der Tagesgabe von 1 Drachme, nachdem meist anfänglich kleinere Dosen gegeben waren. Die Symptome waren hauptsächlich Verfall der Kräfte, unsicherer Gang oder, wie sich Noble ausdrückt, eine Art Ataxie der gesammten Musculatur, Sinken der geistigen Thätigkeiten, namentlich Abnahme des Gedächtnisses, welche in allen Beobachtungen wiederkehren. Von Provis und Wood wird auch ein starker, fötider Geruch des Athems, von Needham und Wood Mydriasis hervorgehoben. Foss und Wood betonen auch das Auftreten von gastrischen Störungen nach dem Bromgebrauche, welche in Schmerzen nach dem Essen, Erbrechen und Schmerzhaftigkeit des Epigastriums bei Druck bestehen. In Foss' Falle kam es sogar zu Blutbrechen und Melaena, welche indess, als die Dosis auf die Hälfte reducirt wurde, bald von selbst verschwanden. Ebenso wichen in den übrigen Fällen die Erscheinungen rasch nach dem Aussetzen des Mittels, nur Wood sah sich genöthigt, bei einem Kranken mehrere Tage hindurch Stimulantien anzuwenden, weil er den Tod durch Collapsus befürchtete Wood macht darauf aufmerksam, dass die Vergiftung bei den betreffenden Kranken manchmal ganz unerwartet eintritt und dass psychische Exaltationszustände dabei häufig in einen Zustand von Stupor und Melancholie übergeführt werden. Wood glaubt, dass man die Toleranz des Organismus gegen Bromkalium durch gleichzeitige Darreichung von Tinctura cannabis Ind. erhöhen könne, und es gelang ihm sogar bei demselben Kranken, welcher auffallende Vergiftungserscheinungen nach 1 Drachme dargeboten hatte, durch diese Combination längere Zeit 1½ Drachmen täglich zu verabreichen.

4. Stickstoff.

Ammoniak. — Zu der wenig reichhaltigen Casuistik der *Vergiftung durch Ammoniakgas* bringt A. Castan (Montpellier méd. Novbr. 3) einen in mancher Beziehung auffallenden Beitrag. Der betreffende Patient, ein schwächliches, heruntergekommenes

Individuum hatte 5—10 Minuten lang in einem geschlossenen Raume Ammoniakgas inhalirt, welches aus einem zur Erzeugung von künstlichem Eis dienenden Apparate entwichen war; die Beschwerden, welche er sofort empfand, waren Angst, Beklemmung, ein Gefühl von Zusammenziehen in der Herzgrube, Kopfweh und Schwindel, ausserdem entleerte der Kranke aus dem Munde und Magen grosse Mengen wässeriger Flüssigkeit, wurde sehr schwach und hinfällig, profuse, nach Ammoniak riechende Schweisse stellten sich ein, ebenso trockner Husten, dagegen kam es nicht zum Verlust des Bewusstseins und auffallender Weise auch im ganzen Verlaufe der Vergiftung zu keiner Expectoration von Sputa, wie denn auch die Untersuchung der Brust niemals Rasselgeräusche kund gab. Mund und Schlund waren intensiv geröthet. Die Erscheinungen verloren sich allmälig im Laufe einer Woche, am längsten hielt die Schwäche und ein sich im Verlaufe der Affection entwickelnder gastrischer Zustand an; am neunten Tage der Krankheit kam es noch einmal zu einem Erstickungsanfalle, der vielleicht mit einer neuen Inhalation von Ammoniak, aus dem unter dem Schlafzimmer belegenen Arbeitszimmer stammend, herrührte, doch war derselbe nur von kurzer Dauer. Auffallend war in diesem Falle die geringfügige Erkrankung der Respirationsorgane gegenüber der des Mundes und Magens.

Zwei Fälle von Vergiftung durch *Verschlucken von Linimentum ammoniatum*, beide mit günstigem Ausgange und in Folge von Verwechslung mit gleichzeitig verordneten zum inneren Gebrauch bestimmten Mixturen entstanden, werden von C. Paget Blake (St. Georges Hosp. Rep. V. p. 69) beschrieben. In dem einen Falle waren von einer Erwachsenen 7 Drachmen, in dem anderen von einem 15jährigen Mädchen $1^1/_2$ Unzen Liniment genommen. In beiden Fällen bestand heftige Entzündung mit nachfolgender Abstossung des Epithels im Munde und Schlunde, sowie Entzündung in den Luftwegen, welche sich bei den Mädchen bis zu doppelseitiger Pneumonie steigerte. Bei der Erwachsenen entstand auch Schmerzhaftigkeit und Anschwellung der Mammae und stellte sich am Tage nach der Vergiftung Hamaturie ein, welche indess nur 24 Stunden anhielt. Bei derselben war während der Intoxication die Haut anfangs sehr heiss und erst nach Anwendung von verdünntem Weinessig als Antidot stellte sich reichlicher Schweiss ein. Die Menge des Liniments entsprach bei der Erwachsenen etwa 2 Drachmen, bei dem Mädchen etwa 4 Drachmen Liquor Ammoniae; doch war natürlich ein Theil desselben in Verbindung mit Fettsäuren getreten. Die Signaturen waren beide Male vollständig ordnungsmässig; die Erwachsene hatte im Halbdunkel das zur Einreibung bestimmte Liquidum mit einer hypnotischen Mixtur, welche beide vor dem Bette standen verwechselt und dem Mädchen war am hellen Tage das Liniment statt Ricinusöl von der Mutter eingegossen.

Stickoxydul. — Ueber seine Wahrnehmungen bezüglich dieses Gases, welches in England noch immer, namentlich in der Dentistik,

als anästhesirendes Mittel in Gebrauch gezogen wird, giebt Maclaren (Edinb. med. Journ. Jan. p. 591) eine Mittheilung. Die Beobachtungen, welche in Gemeinschaft mit Warwick Hele an etwa 40 Patienten gemacht wurden, die das Gas unvermischt inhalirten, bestätigen im Wesentlichen die bereits früher in diesem Berichte ausgesprochene Ansicht, dass das Stickoxydul wegen seiner Ungefährlichkeit in allen Fällen, wo ein operativer Eingriff nicht die Dauer einer Minute übersteigt, angewendet zu werden verdient. Bei Zahnoperationen spricht der Umstand, dass man den Kranken in sitzender Position anästhesiren kann (die horizontale Lage ist sogar zu widerrathen, weil dadurch ein Zurücksinken der Zunge und Hinabfliessen des Speichels in den Schlund begünstigt wird) sehr für den Gebrauch des Gases. Wenn der Operateur bei der Chloroformnarcose den Zeitpunkt zur Ausführung der Operation durch Touchiren der Augenbindehaut bestimmen kann, so ist dies nach Maclaren beim Stickoxydul nicht möglich, da häufig bei bestehender Unempfindlichkeit gegen Schmerz, dennoch das Berühren der Cornea reflectorisch zum Schliessen der Augenlider führt; man muss hier das veränderte Aussehen des Inhalirenden zum Masstabe nehmen und ganz gewiss besteht vollkommene Anästhesie, wenn schwache Zuckungen der Hände auftreten, die übrigens in vielen Fällen vollständiger Narcose nicht zur Beobachtung kommen. Bei keinem von Maclaren's Patienten kam vor dem Eintreten der Anästhesie Excitation vor und überhaupt wurde ein rauschähnlicher Zustand nur bei einem Patienten im Erholungsstadium wahrgenommen, was Maclaren darauf zurückführt, dass der Kranke nicht wie es immer geschehen sollte, nach beendigter Operation der Ruhe überlassen wurde. Wenige Patienten hatten während der Narcose Träume meist angenehmer Art. Verschiedene junge Mädchen klagten während der Erholungszeit über Schwindel und weinten, worüber sie sich nach vollkommener Rückkehr des Bewusstseins selbst wunderten. In einem Falle blieb mehrstündiger Kopfschmerz zurück, doch hatte der sehr robuste Patient vor der Einathmung ein Glas Brandy zu sich genommen. Interessant ist die bei einer Patientin während der Anästhesie aufgetretene Schärfung des Gehörsinns, so dass dieselbe eine fast geflüsterte Bemerkung des Operateurs deutlich wiederholte, obschon die Umstehenden Nichts davon verstanden hatten. Mehrere fühlten die Extraction des Zahnes, ohne dabei Schmerz zu empfinden.

Wir gedenken hier noch der von Charroppin (Liter. Verz. 3) unternommenen Selbstversuche mit Stickoxydul, welche zu keinen erheblich abweichenden Resultaten führte; hervorzuheben dürfte sein, dass nach seiner Angabe im Laufe der Narcose der Gesichtssinn eher schwindet als der Gehörssinn. Auch Charroppin lässt das Stickoxydul als Anästheticum nur bei kleinen in kurzer Zeit zu bewerkstelligenden Operationen zu.

5. Phosphor.

Nachweis des Phosphors. — Die bekannte Dusart'sche *Phosphorreaction* ist von J. Dalmon (Journ. de Chim. méd. 1870, Mars, p. 123) in folgender Weise modificirt worden. Man lässt den Wasserstoff, anstatt ihn innerhalb der phosphorhaltigen organischen Massen zu entwickeln, durch diese hindurchstreichen und entzündet das Gas an einer rechtwinklig aufwärts gebogenen, mit feiner Oeffnung ausmündenden Glasröhre. Schiebt man nun nach Art der chemischen Harmonika eine lange aber *enge* Glasröhre (so eng, dass kein Ton erzeugt wird) über die Flamme, so zieht diese sich zusammen und erscheint in ihrer ganzen Ausdehnung grün. In der Röhre bilden sich zugleich, da die beständig stattfindenden kleinen Detonationen die Luftsäule darin in Schwingungen versetzen, phosphorescirende Lichtwellen. Bei weiterem Senken der Röhre wird die Flamme mehr und mehr zusammengedrückt und färbt sich dabei dunkelblau. Zieht man jetzt die Glasröhre zurück, so entsteht öfters in dem Moment, wo sie die Flamme schneidet, ein schön smaragdgrüner Flammenring, der die Röhre mit mehr oder weniger Geschwindigkeit durchläuft. Wurde die Röhre vor dem Versuch im Innern mit etwas Wasser befeuchtet, so giebt dieses mit Silbernitrat einen braunen, bald schwarz werdenden Niederschlag von Silber und Phosphorsilber.

Von Neubauer (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1871 p. 132) werden obige Angaben Dalmon's bestätigt. Die Anwendung einer Platinspitze ist bei dieser Art der Ausführung der Dusart'schen Probe überflüssig, da der phosphorhaltige Wasserstoff in der engen Glasröhre auch aus der Glasspitze mit prächtig grünem Lichte brennt. Lässt man ihn *unangezündet* in einem dunklen Raume entweichen, so *phosphorescirt* er in schönster Weise, eine Erscheinung, die schon für sich allein die Gegenwart des Phosphors beweist.

Ueber die *Theorie des Icterus bei Phosphorvergiftung* finden wir in Buchners Repertorium für Pharmacie Bd. XX. H. 2 p. 95—110 eine lange Arbeit von Rummel, deren Hauptinhalt wir uns wiederzugeben versagen müssen, weil er den Pharmaceuten kein Interesse bietet. Rummel polemisirt gegen eine Arbeit von Koht in Königsberg und überhaupt gegen diejenigen, welche es als *erwiesen* annehmen, dass die Gelbsucht bei Phosphorismus acutus durch Verstopfung der groben oder feineren Gallgängen entstehe und nicht auch in Folge von veränderter Blutbeschaffenheit. Nach Rummel zerstört sowol der Phosphor in Substanz als seine Oxydationsstufen die Blutkörperchen, wo er sie trifft. Eine Veränderung der Blutkörperchen in ihrer Form ist damit zwar nicht verbunden, vielmehr will Rummel gefunden haben, dass der hämatinhaltige Inhalt der Blutkörperchen auf Zusatz von Phosphor sich contrahirte und so, aber nur ganz kurze Zeit, wie von einer eigenen Zelle umschlossen von der Peripherie bis zum Centrum hin, bis er sich rasch löste. Rummel und Voit sahen ferner eine

Zerstörung der Blutkörperchen durch Phosphor, nämlich sowol zahlreiche farblose Blutkörperchen als auch beim Kaninchen vollständig gelöstes Blut, das auch ohne nur eine entfernte traumatische Veranlassung fast augenblicklich nach dem Einspritzen von Phosphoröl in die Schenkelvene durch die Gefässwände hindurchschwitzte und bei der Nase zum Vorschein kam, in einer Zeit, wo eine Veränderung der Gefässwand nicht zu Stande gekommen sein konnte. Neben den farblosen Blutkörperchen finden sich schwarze theerartige Detritusmassen, die nicht anders als zersetzte Blutkörperchen aufgefasst werden können.

Im Gegensatzte hierzu läugnet Bauer (Zeitschr. für Biologie VII. p. 63, auch im Repertor. für Pharmac. auszugsweise mitgetheilt) in einer sehr interessanten Arbeit über den *Einfluss der Phosphorvergiftung auf den Stoffwechsel* die hämatogene Entstehung des Icterus und die Auflösung der Blutkörperchen bei derselben. Er stützt sich dabei auf die Beobachtungen von Naunyn und Voit, dass Einspritzung von Hämoglobin in das Blut nicht zu Umwandlung in Gallenfarbstoff und icterischem Harne führe, und dass nach grossen Gaben von *Binitrobenzoësäure*, welche ähnlich wie die Gallensäuren den Blutkügelchen Hämoglobin entziehen, zwar blutig gefärbter Harn, der keine Blutkügelchen zeigt, aber kein Icterus entstehe. Leitet man Phosphordämpfe längere Zeit durch Blut, so wird dasselbe nicht lackfarben und lässt bei Zusatz von Kochsalzlösung die Blutkörperchen sich unverändert abscheiden; schüttelt man dagegen Blut mit Phosphoröl, so wird das Blut lackfarben, Eiweiss scheidet sich aus, ein Absatz von Blutkörperchen erfolgt nicht, dagegen resultirt eine dunkelrothe Flüssigkeit. Letztere Verhältnisse machen sich auch am Blute der Lungen und an dem aus den Respirationsorganen sich ergiessenden blut farbigen Serum geltend, wenn man starkes Phosphoröl in die Jugularvene injicirt; das Blut der Cruralvene zeigt dann aber kein aufgelöstes Hämoglobin. Es ist nun wohl unzweifelhaft, dass hier die sich bei dem angegebenen Verfahren in den Lungen bildende phosphorige Säure die Ursache der nur local nachweisbaren Auflösung der Blutkörperchen ist, da durch jede Säure (Oleïnsäure, verdünnte Salzsäure) letztere bewirkt werden kann, wenn man sie in Mengen zusetzt, dass das Blut sauer reagirt, sonst aber nicht, und da bei der Phosphorvergiftung unter gewöhlichen Verhältnissen davon nicht die Rede sein kann, darf man auch wohl eine Auflösung der Corpuscula sanguinis nicht ohne Weiteres annehmen.

Bauer hat in seiner unter Voit in München sehr sorgfältig ausgeführten Arbeit den Nachweis geliefert, dass eine Vermehrung der Zersetzung des Eiweisses und eine geringere Sauerstoffzunahme, von welcher indessen erstere nicht abhängt, dagegen eine verminderte Fettzersetzung für den Phosphorismus acutus charakteristisch und als die Ursache der Fettablagerung zu betrachten seien. Ohne dies Referat auf Einzelheiten, welche nur den Arzt interessiren, zu erstrecken, glauben wir jedoch hervorheben zu müssen, dass

die Theorie von Dusart und Parrot (Jahresber. 1870 p. 516), wonach das Fett aus dem Unterhautbindegewebe und der zugeführten Nahrung stammen soll, durch Bauer gründlich wiederlegt ist, indem die Fettleber sich auch bei einem Thiere einstellte, das, ehe es Phosphor erhielt, 13 Tage lang gehüngert hatte und bei welchen weder Nahrungszufuhr stattfand, noch auch das Unterhautbindegewebe noch Fett darbot. In der Leber des Hundes fand sich 30,0 % Fett, während der normale Fettgehalt nur 10,4 beträgt, womit auch eine weitere Angabe Dusart's, die wir schon im vorigen Jahresberichte anzweifelten, hinfällig wird. Die Leber eines mit Phosphor vergifteten Menschen gab sogar 76,8 % Fett. Bauer schliesst sich im Wesentlichen den Anschauungen von Schulzen und Riess (Ber. für 1870 p. 515) an, jedoch unter Ausschluss der specifischen Differenzen für die Phosphorvergiftung und die gelbe acute Leberatrophie, postulirt eine Entstehung des Fettes an dem Orte, wo es vorgefunden werde und sich aus Eiweiss, und zwar zum grossen Theil aus dem von Voit sogenannten Organeiweiss erzeuge. Im Uebrigen müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Zur *Casuistik der Phosphorvergiftung* bringt Max v. Schleiss. Löwenfeld (Buchner's N. Rep. XX, 1 p. 34) einen Fall, bei welchem der Befund der Section auffallend mit den Erscheinungen bei Lebzeiten contrastirte, indem dem bei Lebzeiten aufgetretenen äusserst heftigen Magenschmerz in der Fundusgegend und Blutbrechen in den letzten Tagen nur ein ziemlich leichter Katarrh entsprach. Schleiss. Löwenfeld meint, dass möglicherweise vorher durch anhaltendes Verdampfen des Phosphors Hyperämien bestanden haben könnten, welche dann später wieder geschwunden seien; doch war schon 36 Stunden nach der Vergiftung Knoblauchgeruch nicht mehr wahrnehmbar. Die Patientin, ein kräftiges Mädchen von 23 Jahren, hatte 3 Paquete Zündhölzer benutzt, die Köpfchen abgeschabt und das Pulver in warmen Wasser gelöst und getrunken. Der Tod erfolgte erst am 7 Tage der Vergiftung nach 5stündigem Todeskampfe. Klinisch interessant ist das subjective Wohlbefinden und der wahre Heisshunger der Patientin, der Magen behielt nicht nur flüssige Nahrung, sondern auch Weissbrod bei sich und minderten sich nach letzterem sogar die Schmerzen. Der Urin war trotz ausgedehntem und intensivem Icterus hellgelb. Ekchymosen und hämorrhogische Exsudate fanden sich bei der Section zwar nicht, wohl aber bestanden in der letzten Zeit des Lebens Blutungen aus allen Leibesöffnungen, welche Schleiss-Löwenfeld theils auf die veränderte Blutbeschaffenheit, theils auf Verfettung der Capillaren bezieht.

Lattmann (Arch. d. Heilkd. Heft 3 p. 257) theilt aus dem Stadtkrankenhause zu Dresden einen Fall von Phosphorvergiftung mit, in welchem in den letzten Lebensstunden die Eigenwärme auf 31—32 Grad gesunken war. Nach dem Tode fanden sich ausser Leber, Herz und Nieren auch das Zwerchfell und verschiedene Mesenterialdrüsen im hohen Grade verfettet.

Ueber eine Anzahl von Phosphorvergiftungen, welche im Hospitale zu Florenz zu klinischer Beobachtung, kamen hat Vincenzo Brigidi (Lo Sperimentale. Aprile p. 349, Maggio p. 459) Mittheilungen gemacht. Es kamen dort seit 1856 im Ganzen 6 Fälle zur Behandlung, sämmtlich Selbstvergiftungen mit Zündholzmasse, von welchen vier tödlich verliefen, während zwei günstig endigten. In einem der letalen Fälle wurde von Bellini das Terpentinöl als Antidot angewendet, und gerade dieser Fall zeichnet sich durch einen sehr rapiden Verlauf aus, indem der Tod in 56 Stunden erfolgte, was theilweise mit der grossen Dosis (es war ein Aufguss der Zündhölzchen aus sechs Schachteln, nebst dem grössten Theile des ungelösten Rückstandes genommen), theilweise damit im Zusammenhange steht, dass nach dem Auftreten der Magenschmerzen unzweckmässig 2 Esslöffel Oel geschluckt wurden. Der Fall ist ferner durch das Fehlen des Icterus trotz hochgradiger Entzündung des Zwölffingerdarms und durch das Misslingen des Phosphornachweises vermittelst des Mitscherlichschen Apparats trotz der kurzen Dauer der Krankheit interessant. Der letztere Umstand wird der Einwirkung des antidotarisch benutzten Terpentinöls, welches das Leuchten des Phosphors verhindert, zugeschrieben. Unter den günstig verlaufenden Fällen verdient der eine besondere Erwähnung weil es sich um eine *complexe Vergiftung* mit *Phosphorzündhölzchenmasse und Tabaksblättern* handelte. Der betreffende Vergiftete, welcher vor den Thüren des Hospitals aufgehoben wurde, liess durch den Geruch des Athem's keinen Zweifel an einer stattgehabten Phosphorintoxication, wofür auch ausgesprochen Gelbfärbung des Gesichts und Schmerzen in der Lebergegend sprachen. Daneben bestanden Krämpfe, auf welche ein Zustand von Paralyse folgte, Blässe des Gesichts, starkgesunkene Körpertemperatur und ein sehr verlangsamter, schwacher Puls. Ein gereichtes Brechmittel löste das Räthsel, indem dadurch Reste einer bereits angebrannten Cigarre neben Massen, welche weisse Dämpfe entwickelten, zu Tage gefördert wurden. In diesem Falle trat die Genesung sehr rasch ein.

An die erwähnten letalen Fälle schliesst Brigidi eine Kritik der bisherigen Theorien über Icterus und Fettleber bei Phosphorvergiftungen sowie über das Verhalten der letzteren zu der sogenannten acuten Leberatrophie, welche wir als die Pharmaceuten wenig interessirend übergehen können, zumal da darin theilweise veraltete Anschauungen niedergelegt sind.

Behandlung des Phosphorismus acutus. — Für eine combinirte Behandlung der Phosphorvergiftung spricht sich Vetter (Arch. f. path. Anat. Bd. 53 Hft. 2 u. 3 p. 168) aus; derselbe empfiehlt zunächst mehrere Dosen von 1 Dgm. Kupfervitriol in Intervallen von 10—15 Minuten zu geben, um Erbrechen hervorzurufen und einen Theil des Giftes zu neutralisiren, und hierauf die Andantsche Terpentinölmixtur (Ol. Tereb. 10 Grm., Mucil Gi. Mim. 360 Grm., Syr. flor. Aur. 60 Grm.) auf 4 Mal darzureichen. Diese Behandlungsweise führte in zwei Fällen von Phosphorvergiftung zur

Genesung, in welchen verhältnissmässig grosse Mengen Phosphor einverleibt waren. In dem einen hatte eine Frau 2½ Päckchen Zündhölzer mehrere Stunden mit lauwarmen Wasser macerirt, stark umgerührt und die Brühe getrunken; in dem zweiten war ein Päckchen Zündhölzer mit heissem Wasser gekocht und die ganze Abkochung genossen. Vetter giebt der Andant'schen Mixtur den Vorzug vor der von Köhler (vergl. den vorj. Ber. p. 517) benutzten Lösung des Terpentinöls in Spiritus aethereus, weil der Gummischleim die irritirende Wirkung des Antidats abschwäche. Mit Recht dringt Vetter auf Enthaltung von Milch und anderen fetthaltigen Getränken und Speisen in den ersten Tagen nach der Vergiftung, während derer er Wassersuppen und Hafergrütze, daneben auch Magnesia zu geben empfiehlt. Im Collapsus räth er Darreichung von Portwein, bei heftigen Magenschmerzen Opium in Gummischleim an.

Ueber den Werth des Terpentinöls als Antidot bei Phosphorismus acutus hat Vetter auch Experimente an Kaninchen und Hunden angestellt, deren Resultate im Wesentlichen den im vorjährigen Berichte p. 518 mitgetheilten Ergebnissen von Köhler und Schimpff conform sind. Auch Vetter bestätigt, dass völlig reines Terpentinöl, das er als Oleum terebinthinae rectificatum bezeichnet, keine antidotarische Wirkung besitzt, dass diese hingegen dem Terpentinöl des Handels, von ihm Oleum terebinthinae gallicum genannt, eigen ist. Eine dritte stärker ozonhaltige Sorte von gelblicher Farbe, welche einen Bodensatz gebildet hatte, und die er als Ol. Tereb. germanicum aufführt, liess ihn ebenfalls im Stich. In den beiden Intoxicationsfällen bei Menschen, welche Vetter behandelte, war das Ol. Tereb. gallicum gebraucht.

In seiner ausführlichen Abhandlung über diesen Gegenstand beleuchtet Vetter mit grosser Klarheit Symptome, Leichenbefund und Theorie der Phosphorvergiftung, doch kann darauf an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden und begnügen wir uns damit hervorzuheben, dass bei einem Kaninchen, welches 10 Tage nach der Vergiftung starb, in der Leber neben hochgradiger Verfettung auch heerdweiser Verfall der Leberzellen constatirt wurde, ein Factum, welches trotz der in neuester Zeit vielfach ausgesprochenen gegentheiligen Ansicht es immerhin möglich erscheinen lässt, dass manche Fälle von acuter gelber Leberatrophie doch zum Phosphorismus acutus gehören.

Dass in einzelnen Fällen von Phosphorvergiftung sehr beträchliche Mengen genommen werden können, ohne tödlichen Effect zu haben, erweist ein von Lavirotte (Lyon medical. 14. p. 23) beschriebener Fall, wo ein Selbstmörder nicht weniger als 1500 Zündholzköpfchen mit einer Tasse Wasser abbrühte und den Inhalt der Tasse verschluckte, ob auch das Ungelöste, bleibt freilich zweifelhaft. Die Vergiftungserscheinungen waren äusserst intensive, darunter namentlich bemerkenswerth Blutungen aus dem Zahnfleische und Lockerwerden der Vorderzähne. Die Genesung erfolgte, obschon eine antidotarische Behandlung nicht stattfand und überhaupt die

Therapie, auf welche Lavirotte den Heileffect zurückführt, eine irrationelle war, indem die verordnete Milch ihres Fettgehaltes wegen, offenbar die Resorption von noch nicht gelöstem Phosphor befördern musste. Fasst man diesen Fall in's Auge, so wird man nicht wohl umhinkönnen, einen andern, welchen Andant (Bull. gén. de Thérap. Oct. 15. p. 313) als Beleg für die Wirksamkeit des Terpentinöls bei Phosphorismus acutus mittheilt, als keineswegs beweiskräftig anzusehn. In Andant's Falle erkrankten drei erwachsene Personen nach einer Mahlzeit, welche durch das Hineingerathen einer Schachtel mit Wachszündhölzern (etwa 35—40 Stück) während der Bereitung derselben erkrankt waren. 2 Männer, welche nur Fleisch gegessen hatten, bekamen nur eine leichte Indigestion und wären zweifelsohne auch ohne jede Behandlung genesen; die Mutter derselben, welche nur Suppe ass und in dieser den grössten Theil des Giftes erhalten zu haben scheint, erkrankte intensiver, jedoch nicht so schwer, dass nicht auch hier Zweifel entständen, ob die Terpentinmixtur, welche sie erhielt, die Ursache der Genesung war.

6. Arsen.

Nachweis des Arsens. — Für den gerichtlich-chemischen Nachweis des Arsens ist die Beobachtung von Myers (Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. 159 p. 129) in hohem Grade beachtungswerth, obschon keineswegs neu, da Bloxam (vgl. Husemann, Handb. d. Toxik. p. 841) dieselbe schon vor zehn Jahren gemacht hat, dass das aus Schwefeleisen und arsenhaltiger Schwefelsäure entwickelte Schwefelwasserstoffgas Arsenwasserstoffgas beigemengt enthält. Da bekanntlich arsenige Säure aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff sofort als Schwefelarsen niedergeschlagen wird, letzteres aber nach der bisherigen Annahme durchaus nicht zur Bildung von Arsenwasserstoff Veranlassung geben sollte, so nahm bis jetzt wohl Niemand Anstand, selbst bei gerichtlichen Untersuchungen zur Abscheidung von Arsen ein Schwefelwasserstoffgas zu benutzen, welches aus ungeprüftem, also möglicher Weise arsenhaltigem Material hergestellt wurde. Durch einen directen Versuch fand Myers, dass frisch präcipitirtes Schwefelarsen durch nascirenden Wasserstoff reducirt und in Arsenwasserstoff übergeführt wird. Dadurch ist das Auftreten von Arsenwasserstoff in dem mittelst arsenhaltiger Schwefelsäure entwickelten Schwefelwasserstoff erklärt.

Von Hallwachs (Gewerbebl. f. d. Grossherz. Hessen 1871 p. 169), der schon früher darauf aufmerksam machte, dass nicht nur grüne, sondern auch graue Farbennuancen der Tapeten häufig Arsen enthalten, wird auf den ganz *enormen Arsengehalt* hingewiesen, den *manche rothen Tapeten* aufweisen, namentlich solche von leuchtend dunkelrothem, wohl als pompejanischroth bezeichnetem Farbenton. Ein Stückchen einer solchen rothen Tapete ver-

brannte mit der fahlen bläulichen Flamme des Arsens unter Ausstossung knoblauchartig riechender Dämpfe. Hielt man das brennende Stück unter ein Uhrglas, so beschlug sich dasselbe sofort reichlich mit arseniger Säure. Fuhr man mit dem Finger über die nicht satinirte und daher stark abfärbende Tapete und wusch dann denselben mit erwärmter reiner Salzsäure ab, so konnte in der erhaltenen Flüssigkeit deutlich Arsen nachgewiesen werden. Erwärmte man ein Schnitzelchen der Tapete mit reiner Salzsäure und brachte dann ein blankes Kupferblättchen in die rothe Lösung, so überzog sich dasselbe sogleich mit einem grauen metallischen Beschlage.

Nach Vohl (aus der Zeitschr. d. allgem. österreich. Apoth.-Vereins durch N. Jahrb. f. Pharmacie 1871 p. 108) liefern auch manche *hell- und dunkelrothe Briefpapiersorten* im Marsh'schen Apparate bedeutende *Arsenspiegel*. Zu ihrer Färbung werden nämlich arsenikalische Fuchsinfarbstoffrückstände verwandt. Characteristisch für diese arsenhaltigen rothen Papierfarben ist, dass sie, dem Lichte ausgesetzt, rasch verbleichen.

Als ein besonders schnell ausführbares und doch empfindliches Verfahren zur Erkennung kleiner Mengen *Arsens*, namentlich zu pharmaceutischen Zwecken, empfiehlt Hager (Schweiz. Wochenschrift f. Pharmac. 1871 p. 370) die folgende im Wesentlichen schon früher von Bettendorf (vgl. dies. Jahresb. f. 1869 p. 222) zur Prüfung der Salzsäure auf Arsen in Vorschlag gebrachte und auf der Reduction der arsenigen Säure durch Zinnchlorür beruhende Methode. Zur Prüfung von *Schwefelsäure* z. B. überschüttet man in einem Reagensglase eine starke Messerspitze voll reinen Zinnchlorürs mit 4 bis 6 C.C. reiner Salzsäure von 1,12 scpecif. Gew., schüttelt bis zur Lösung und setzt nun vorsichtig und unter sanftem Schütteln tropfenweise 2 bis 3 C.C. der zu prüfenden concentrirten Schwefelsäure hinzu, was eine sehr starke Erhitzung der Mischung zur Folge hat. Bei Abwesenheit von Arsen bleibt die Flüssigkeit farblos und klar, im anderen Falle färbt sie sich erst gelblich, dann bräunlich und wird zuletzt dunkelgraubraun und trübe. Noch bei einem Gehalt von $^1/_{500000}$ arseniger Säure tritt eine schwach gelbliche Färbung ein, die nach einer halben Stunde eine bräunliche Nuance zeigt. Hiernach dürfte diese Probe derjenigen von Marsh nicht viel an Empfindlichkeit nachstehen. Zur Prüfung von *Salzsäure* verfährt man ähnlich, indem man die zu untersuchende Säure zur Lösung des Zinnchlorürs benutzt und dann reines Schwefelsäurehydrat hinzufügt. Bei Prüfung von *Magisterium Bismuthi* erwärmt man vorsichtig etwa $^1/_2$ Grm. desselben mit 1 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure, um die Salpetersäure auszutreiben, fügt dann 4—5 C.C. reine Salzsäure, nach geschehener Lösung 2 Grm. Zinnchlorür und, wenn auch diese gelöst sind, tropfenweise 2—3 C.C. Schwefelsäurehydrat hinzu. Bei Untersuchung von *Brechweinstein* giebt man von diesem eine starke Messerspitze voll mit zwei Messerspitzen Zinnchlorürs in ein etwas weites Becherglas, löst in 4—5 C.C. reiner Salzsäure und fügt

dann in der angegebenen Weise 2—3 C.C. reine concentr. Schwefelsäure hinzu.

Von J. Trapp in Petersburg (Pharmac. Zeitschr. f. Russland 1871 p. 129) ist ein Verfahren zur *quantitativen Bestimmung des Arsens mittelst des* Marsh'schen *Apparats* in forensischen Fällen beschrieben worden, welches zwar im Princip nicht neu ist, aber sich wegen seiner Einfachheit empfiehlt. Man operirt nach Trapp in folgender Weise:

Man bestimmt zunächst das Gewicht der zur Untersuchung vorliegenden Substanzen, wägt also die Organe, Contenta, das Erbrochene etc. Stehen grössere Mengen davon zu Gebote, so verwendet man einen bestimmten, etwa den vierten oder dritten Theil oder die Hälfte in bekannter Weise zur *qualitativen* Untersuchung, um dabei schliesslich ein corpus delicti für den Richter in Gestalt von Arsen-Spiegeln und -Flocken zu gewinnen. Dann unterwirft man einen zweiten gewogenen Theil zuvörderst den nämlichen Operationen, versieht aber jetzt den Marsh'schen Apparat an Stelle des horizontalen Reductionsrohrs mit einem einmal rechtwinklig gebogenen Ableitungsrohr, das man in eine wässrige Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd taucht. Sobald ein ruhiger Strom von Wasserstoff im Gange ist, giesst man allmälig die zu untersuchende Lösung in den Entwicklungsapparat und unterhält die Entwicklung, bis kein Arsenwasserstoffgas mehr auftritt. In Folge der reducirenden Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf das Silberoxyd geht hierbei bekanntlich alles Arsen als arsenige Säure in Lösung, während sich schwarzes metallisches Silber abscheidet. Man filtrirt das Silber ab, fällt den gelöst gebliebenen Rest desselben aus dem Filtrat durch reine Kochsalzlösung als Chlorsilber und scheidet aus der abermals filtrirten, völlig farblosen Flüssigkeit das Arsen durch Schwefelwasserstoff ab. Das gefällte Schwefelarsen wird auf doppeltem Filtrum gewaschen, getrocknet und gewogen. Sein Gewicht wird zunächst auf die ganze Menge des Untersuchungsobjects und dann auf arsenige Säure umgerechnet.

Ist die Menge der zur Untersuchung vorliegenden Substanzen nur *gering*, so dass es nicht gerathen erscheint, ausser der Zurücklegung der für alle Fälle aufzubewahrenden Reserve noch eine weitere Theilung für zwei Analysen vorzunehmen, so verwendet man den einen gewogenen Hauptheil *zugleich* für die qualitative und quantitative Analyse. Der Marsh'sche Apparat wird jetzt sowohl mit dem Reductionsrohr als auch mit dem unter der Silberlösung mündenden Ableitungsrohr versehen. Man stellt nun einige Spiegel dar und leitet das dabei unzersetzt bleibende sowie alles nachfolgende Arsenwasserstoffgas in die Silberlösung.

Schliesslich empfiehlt der Verfasser, was übrigens vor ihm auch schon Otto gethan hat, bei jeder Anwendung des Marsh'schen Apparates Silberlösung vorzulegen, da alsdann nichts von dem in den Entwicklungsapparat gebrachten Arsen verloren gehe und ausserdem die Silberprobe von allen Unterscheidungszeichen zwischen Arsen und Antimon eine der besten und sichersten sei,

indem dabei alles Arsen, aber nicht die geringste Spur Antimon in Lösung gehe.

Gelbes und rothes Arsenikglas. — Max Buchner (Zeitschr. f. analyt. Chem. X, 3 p. 308) hat die genannten Kunstproducte auf ihren Gehalt an arseniger Säure untersucht und bestätigt, dass das erstere vorzugsweise aus arseniger Säure bestehe und nur zu einem sehr geringen Theile Schwefelarsenik enthalte. Ein sehr durchscheinendes und gestreiftes gelbes Arsenikglas lieferte nur 6,40 % Schwefelarsenik, ein doppelt raffinirtes gelbes, homogenes Arsenikglas von intensiver Färbung gar nur 2,68, ein minder intensiv gefärbtes 3,43 %. Dazu ergab sich noch, dass die gefundene Schwefelmenge nicht sämmtlich mit Arsen verbunden war. Im rothen Schwefel und rothen Arsenik von Reichenstein in Schlesien fanden sich 36,57 % resp. 34,97 % Schwefel, so dass auf Zweifach-Schwefelarsenik berechnet 6,63 % und 7,07 % Schwefel im Ueberschusse vorhanden waren.

Vergiftung durch arsenhaltige Tapeten. — David B. Dalzell (Med. Times and Gaz. June 10 p. 674) erinnert aufs Neue an die Erkrankungen durch das Schlafen in Zimmern mit grünen Tapeten, die neuerdings in England wieder reichlich vorgekommen sind, und theilt einen Fall seiner Praxis mit, wo mehrere Personen hinter einander schlechte Nächte und Nausea und Kopfweh am andern Morgen hatten, als sie dasselbe kleine Schlafzimmer benutzten.

Zur chronischen Arsenikvergiftung durch Tapeten bringt F. Björnström (Upsala Läkareförenings Förhandl. VI, 1 p. 10) einen Fall, welcher aufs Neue beweist, wie grüne arsenikhaltige Tapeten auch selbst dann schädlich wirken können, wenn dieselben mit anderen Tapeten überkleidet sind. Ein in dieser Weise tapezirtes Zimmer war zweifellos die Ursache eines 12jährigen Leidens, das allerdings in den ersten sechs Jahren, wo das betreffende Zimmer als Schlafraum benutzt wurde, nur in einer aussergewöhnlichen Abnahme der Kräfte bestand. Als der Kranke jedoch das betreffende Gemach zum Arbeitsraume nahm, bekam er Frostschauer und Fieber und wurde zuerst 4 Wochen krank, und diesem ersten Anfalle folgte nach 14 Tagen ein weiterer, dann im Laufe der folgenden 6 Jahre häufig, namentlich im Herbst, Winter und Frühjahr, wo Doppelfenster benutzt würden, minder stark im Sommer, wo die Ventilation eine bessere war. Diese Anfälle gewöhnlich von 2—3 Tage Dauer blieben seit Febr. 1871 vollständig aus, nachdem der Kranke die Arseniktapeten entdeckt und eine Renovirung des ganzen Zimmers hatte vornehmen lassen. Nur das Dasein des Arsenicismus erklärt, dass die betreffenden Anfälle meistens am Montage auftraten, indem der Kranke Sonntags über sich stets in seinem Arbeitszimmer aufhielt, und dass, wenn er eine Reise machte, er gewöhnlich einen Tag nach der Heimkunft erkrankte. Ein junger Mann, welcher in den letzten Jahren in dem betreffenden Zimmer seine Schlafstelle hatte, wurde ebenfalls matt, schlaff, vergesslich und gleichgültig, so dass er die Wohnung verlassen musste, ein

Andrer war namentlich Morgens schwindelig und konnte nicht eher arbeiten, bis er Frühstück genossen hatte. Björnström hat selbst einzelne der Fieberanfälle beobachtet und konnte über dieselben nicht recht ins Klare kommen; sie hatten Aehnlichkeit mit Typhus, es fehlten jedoch Exanthem, Darmaffection, Somnolens und Bronchialkatarrh; es bestand Druck in den Hypochondrien, ohne dass eine besondere Anschwellung von Milz und Leber constatirt wurde, daneben auch ein gelinder Icterus und die Verdauung war sehr gestört.

Almén giebt in Anknüpfung an diese Mittheilung, die Notiz, dass die neuerdings vielfach geschehene Verdächtigung *blauer Rouleaux* als arsenikhaltig nach seiner Ueberzeugung auf einem Irrthum beruhe, da er dieselben stets mit Ultramarin gefärbt gefunden habe. Es könnte diese Verdächtigung darauf beruhen, dass bei der Anwendung der Reinsch'schen Methode zur Prüfung auf Arsenik das Kupferblech bei Kochen mit verdünnter Salzsäure sich mit Schwefelkupfer beschlagen habe, das von der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, welcher von der Action der Salzsäure auf das Ultramarin herrührt, auf das Kupferblech stammt. In diesem Falle ist es natürlich einfach, das Kupferblech in einer Vorprüfungsröhre zu erhitzen, und sich von der Flüchtigkeit (Arsenik) oder Nichtflüchtigkeit (Schwefelkupfer) des Beschlages zu überzeugen.

Arsenicismus chronicus. — Vaudey (Lit. Vzchn. 4) theilt Versuche, welche er an sich selbst und Anderen anstellte, über die Wirkung kleiner und allmählig gesteigerter Dosen von Arsenik mit. Alle Versuchspersonen fühlten bei kleinen Gaben ein erhöhtes Wohlbefinden, freieres Athmen, grössere Fähigkeit zu Muskelanstrengungen; doch musste, um diese Erscheinungen hervorzurufen, mit der Gabe gestiegen werden. Vaudey konnte allmählig von 1 auf 10 Mgm. steigen; als er aber diese Dosis mit einer solchen von 22 Mgm. vertauschte, stellten sich Kopfschmerz, Schlaflosigkeit, Kälte der Körperoberfläche und verminderte Diurese ein und als er weiter 30 Mgm. und mehr nahm, traten Ohrensausen, Schwindel, Oedem der Augenlider, Injection der Bindehaut, blaue Ränder unter den Augen, icterische Färbung der Sclerotica, Thränenfliessen, Erythem des Gesichts, Pupillenerweiterung, Albuminurie, Sedimente von Uraten, später auch Erbrechen, Kriebeln in den Extremitäten, kurz alle Erscheinungen des Arsenicismus chronicus hinzu, welche ihn nöthigten die Versuche aufzuheben. Vaudey überzeugte sich auch, dass man Thieren (Hunden) allmählig grössere Dosen einführen kann, bei einem Hunde wurde die Dosis sogar bis zu 3 Grm. gesteigert, ehe Vergiftungserscheinungen, die hier in Form von Paralyse und Collapsus sich manifestirten, auftraten. Bei sämmtlichen im Laufe der Arsenikdarreichung verstorbenen Thieren fand sich fettige Degeneration der Leber und des Herzfleisches.

7. Silber.

Vergiftung durch Argentum nitricum. — Zwei Fälle von Silbersalpetervergiftung, beide durch Abbrechen des zum Touchiren in der Mundhöhle benutzten Höllensteinstiftes entstanden, theilen Scattergood (Brit. med. Journ. May 20 p. 527) und Hart (Ebendaselbst May 27 p. 552) mit. Beide betreffen Kinder. In dem ersten, welcher in 7 Stunden tödlich verlief, trotzdem Kochsalzlösung antidotarisch verwendet wurde, kam es anfangs zur Entleerung weisser käsiger Massen nach oben und unten, dann zu Krämpfen und schliesslich zu Collapsus. Interessant ist der Leichenbefund, indem ausser zwei kleinen Verätzungen in der Speiseröhre eine sehr beträchtliche weissgefärbte Corrosion im Magen und eine graue im Zwölffingerdarm constatirt wurde. Höllenstein als solcher war im Tractus nicht mehr nachweisbar. Der Fall von Hart verlief unter Behandlung mit Milch in wenigen Tagen günstig. Die Erscheinungen beschränkten sich hier vorwaltend auf mehrtägige Dysenterie. Scattergood spricht mit Recht die Ansicht aus, dass die in seinem Falle vorgefundene Verätzung sich auch noch während der Einwirkung der Kochsalzlösung auf den Höllenstein ausgebildet habe, und dringt auf die gleichzeitige Anwendung von Eiweiss oder Milch, um der Corrosion entgegenzuwirken. Hart hält die Milch für ein viel besseres Antidot und will sogar bei der Anwendung von Höllenstein zum Aetzen der Augenbindehaut dieselbe als neutralisirendes Mittel statt des gewöhnlich dazu verwendeten Kochsalzes in Gebrauch gezogen wissen.

8. Quecksilber.

Sublimat. — Fälle von Vergiftung durch äussere Einreibung von Mercurialien über eine grössere Hautoberfläche von krankhafter Beschaffenheit sind bekanntlich meistens die Folge von Behandlung durch Quacksalber oder Selbstcurirer. Dass aber auch der Arzt selbst bei vorsichtiger Anwendung alcoholischer Lösung von Sublimat die Ursache zum Auftreten gefährlicher Erscheinungen ja selbst des Todes werden kann, beweist ein von Meeres (Lancet. Sept. 16) beobachteter und beschriebener Fall, wo derselbe einem 9½jährigem Kinde gegen Herpes tonsurans der behaarten Kopfhaut nach vergeblicher Anwendung von Carbolsäure eigenhändig Bepinselungen mit der erwähnten Solution machte. Die geätzten Stellen zeigten bald hernach Blasenbildung mit Anschwellung der umliegenden Hautparthien, was die Anwendung von kalten Umschlägen erforderlich machte, daneben aber stellte sich am folgenden Tage Erbrechen, Speichelfluss und Anschwellung der Speicheldrüsen, sowie Diarrhoe und allgemeine Schwäche ein und am fünften Tage nachdem das Kind wieder Speisen bei sich behalten konnte, erfolgte beim Aufstehen in einem Anfalle von Ohnmacht plötzlich der Tod. Die Jury sprach gegen den Arzt einen Tadel wegen An-

wendung des betreffenden Verfahrens aus, welchen der bekannte englische Dermatologe Tilbury Fox für unberechtigt erklärt, weil er das fragliche Mittel wiederholt mit Nutzen und ohne jede Beschädigung der Gesundheit angewendet habe und somit in dem betreffenden Falle eine Idiosyncrasie gegen Quecksilber vorliegen müsse. Jedenfalls fordert der Fall zur grössten Vorsicht auf.

Eine in 5 Stunden tödlich verlaufene acute Vergiftung eines 32j. Mannes durch eine grosse Quantität von Sublimatlösung (in Weinessig) theilt Lucas (Med. Times and Gaz. Sept. 28) aus dem Middlesex Hospital mit. Die Erscheinungen bei Lebzeiten bestanden in Schmerzen im Halse und Epigastrium, später auf den ganzen Unterleib sich ausdehnend, Erbrechen dunkler grumöser Flüssigkeit, später wiederholter Blutabgang und Diarrhoe, fast völlige Unterdrückung der Diurese, Kälte der Körperoberfläche und überhaupt Symptome des Collapsus; bei der Obduction fand sich die Schleimhaut im Munde, am Gaumen und am Beginne des Oesophagus weiss, weich und theilweise vom Epithel entblösst, weiter unten und an der Cardia fetzenweise abgelöst und zerfallen, im Magen Erguss dunklen Blutes fleckenweise unter die Schleimhaut, besonders auf der Höhe der Runzeln, die Intestina entzündet, mit blutigen Inhalte, die Blase leer, Lungen und Nerven stark hyperämisch.

Quecksilberäthylchlorid (*Aethylsublimat*). — Bei der in der neuesten Zeit vielfach in Frage kommenden subcutanen Anwendung von Mercurialien hat man sich verschiedentlich bemüht, statt des durch seine Aetzwirkungen bisweilen Unbequemlichkeiten verursachenden Sublimats ein nicht corrudirendes Präparat aufzufinden. Als solches haben Prümers (Lit. Vzchn. 7) und Lewin die von Strecker und Frankland entdeckte, oben genannte Verbindung, welche Quecksilberchlorid entspricht, in dem ein Atom Cl durch ein Atom Aethyl vertreten ist, in Dosen von 5 Mgm. in alkalischer Lösung benutzt. Prümers hat den Aethylsublimat auch einer chemischen und toxicologischen Prüfung unterzogen, woraus hervorgeht, dass derselbe dem Sublimat gegenüber manche Abweichungen zeigt. Aethylsublimatlösungen werden durch Jodkalium und Zinnchlorür nicht afficirt, auf Eiweiss wirkt die Verbindung nicht coagulirend, auf Wunden, von welchen sie resorbirt wird, nicht ätzend. Kaninchen können durch 0,12 Gm. in 10 Stunden getödtet werden, überstehen aber auch bisweilen 0,2 Gm. Kleinere Dosen von 0,05 Gm. lassen sich längere Zeit hindurch ohne Störung des Befindens beibringen und erst nach 14 Tagen resultiren chronische Vergiftungserscheinungen, zuerst Lähmung der Hinterbeine, schliesslich Verlust des Gefühls, schwache Krämpfe und Tod. Im Blute und den meisten Organen ausgenommen den Muskeln ist Quecksilber auf electrolytischem Wege nachweisbar, am reichlichsten in der Leber. Prümers nimmt eine Zersetzung im Organismus an, weil sich Quecksilber im Harn auf die angegebene Weise constatiren lässt, nicht aber im Destillate, während bei Lösungen und Mischungen des Aethylsublimats mit organischen Substanzen im Ver-

hältnisse von 1 : 10,000 sich der betreffende Körper durch Electrolyse und vorher schon durch seinen eigenthümlichen Geruch, mit Sicherheit nachweisen lässt. In der Leber ist Quecksilber schon aufzufinden, wenn es im Nierensecrete noch nicht zu constatiren ist.

9. Blei.

Saturnismus chronicus. — Zur *Antiologie der chronischen Bleivergiftung* geben verschiedene Autoren Beiträge. Hollis (Brit. med. Journ. Jan. 21) berichtet über einen Fall bei einem Maschinenbauer, dessen Erkrankung durch die Benutzung von Bleiweiss zum Festmachen der Gelenke an den Eisenwerken herrührte. H. Power (ebendas. Jan. 28) hatte einen exquisiten Fall von Bleivergiftung zu behandeln, dessen Ursache nicht zu ermitteln war, bis sich herausstellte, dass der Patient gelegentlich auf einem Theater mitwirkte und sich dort einer weissen Schminke bediente, welche sich als Bleiweiss documentirte. Farr (ebendas. Febr. 11) berichtet über mehrere Erkrankungen, welche die Benutzung von Bleiweiss, Mennige u. s. w. zum Anstreichen bei Personen hatte, welche nur gelegentlich diese Arbeit besorgten, die Symptome entwickelten sich hier erst einige Wochen nach gethaner Arbeit, und zwar mit grosser Intensität.

Das Vorkommen von gichtischen Ablagerungen im Verlaufe chemischer Bleiintoxication, welches bereits früher von Garrod u. A. nachgewiesen wurde, hat Lancereaux (Gaz. méd. de Paris 25 p. 385—6) in einem sehr interessanten Falle von Saturnismus chronicus bei der Section nachgewiesen. Der Fall betrifft einen Anstreicher, welcher seit seinem elften Lebensjahre mit Bleiweiss zu thun hatte und vom 25sten bis 30sten Jahre wiederholt an Anfällen von Bleicolik litt, dann eine ausgesprochene Bleilähmung beider Vorderarme bekam; in seinem neununddreissigsten Lebensjahre von Schmerzen der grossen Zehen und der Fusswurzel befallen wurde und schliesslich im 43sten Jahre an Brightscher Krankheit unter urämischen Erscheinungen zu Grunde ging. Aus dem medicinisch sehr interessanten Leichenbefunde heben wir nur hervor, dass die Muskelfasern der Extensoren der Vorderarme sehr beträchtlich an Volum abgenommen hatten, während ihre Querstreifung erhalten war. An den Bändern und Knorpeln der Gelenke beider Halluces und den Metatarsalgelenken fanden sich bedeutende Ablagerungen von Uraten.

Einen Fall von *Complication chronischer Vergiftung mit Quecksilber und Blei* beobachtete Hollis (Brit. medic. Journ. July 1) bei einem Spiegelbeleger, der zu seiner Beschäftigung stark bleihaltige Zinnfolie benutzte. Derselbe litt an ausgesprochenem Quecksilberzittern, schwammigem Zahnfleische, Speichelfluss und Foetor oris, daneben aber bestand der characteristisch blaue Bleisaum am Zahnfleischrande und Colik und letztere Erscheinungen persistirten nach eingeleiteter Jodkaliumbehandlung noch längere Zeit nach.

dem Aufhören der Quecksilbersymptome. Dass bleihaltige Zinnfolie zu Saturnismus führen kann, beweisen die längst bekannten Fälle von Bleilähmung durch Schnupftaback, der in bleihaltiges Stanniol verpackt war; auch hat Hollis Bleicolik bei einem Arbeiter beobachtet, welcher in einer Fabrik von Zinnfolie mehrere Jahre beschäftigt gewesen war und unter Anwendung von schwefelsaurer Magnesia genas.

Zur Theorie der chronischen Bleivergiftung bringt Heubel (Liter. Verzch. No. 8) nicht uninteressante Mittheilungen, welche auch für die forensische Chemie des Saturnismus nicht ganz ohne Wichtigkeit sind, insofern sich der Verfasser bemüht hat, das Verhältniss der in den einzelnen Organen bei der chronischeu Bleivergiftung enthaltenen Giftmengen durch Versuche an Thieren zu eruiren. Bekanntlich hat Gusserow nach Versuchen an Kaninchen die Behauptung aufgestellt, dass beim Saturnismus chronicus das Blei vorwaltend in den Muskeln abgelagert werde und eine specifische Affinität zum Muskelgewebe besitze. Auf dieser Grundlage erwuchs die besonders von Hitzig geförderte Theorie, dass die Erscheinungen der chronischen Bleivergiftung durchgängig auf einer Affection der quergestreiften und glatten Muskelfasern beruhen, was nicht allein für die Colica und Arthralgia, sowie für die Paralysis saturnina, sondern selbst für die Eclampsia, welche Rosenstein als eine Anämie des Gehirns in Folge von Contraction der Hirngefässe betrachtet, angenommen wurde. Heubel weist nach, dass durchaus kein Grund vorliegt, in den Symptomen der Bleivergiftung die Muskeln mehr als die Nerven für afficirt anzusehen, und dass namentlich die Annahme einer Contraction der Gefässmuskeln durch das im Blute kreisende Blei unstatthaft sei, weil eine adstringirende Wirkung wohl den löslichen Bleisalzen, nicht aber dem Bleialbuminat zukomme. Dass dieses Bleialbuminat nicht, wie Hitzig und Andere annehmen, auf entfernte Organe austrocknend wirkt, hat Heubel durch vergleichende Analysen nachgewiesen, wonach das Blut der an chronischer Bleivergiftung zu Grunde gegangenen Thiere ebenso wie sämmtliche Organe derselben mehr Wasser als in der Norm enthalten. Im Blut fanden sich die festen Bestandtheile und namentlich die rothen Blutkörperchen beträchtlich vermindert, so dass offenbar eine Zerstörung der letzteren stattfindet, die, wie Heubel vermuthet, in der constant hyperämischen Leber vor sich geht, wofür auch die reichliche Gallenabsonderung spricht. Heubel's Versuche wurden sämmtlich mit neutralem essigsaurem Bleioxyd in kleinen Dosen an Hunden angestellt, welche das Gift mehrere Wochen lang mehr oder minder gut ertrugen. Bei Allen stellte sich Abmagerung um 20—50 % ein, und zwar am stärksten bei solchen Thieren, welche an ausgesprochenen Verdauungsstörungen litten. Nur bei wenigen Thieren kam es zu Colikanfällen, bei keinem zu einer exquisiten Paralyse, obschon in den letzten Wochen eine Schwäche des Hintertheils die Regel war. In den letzten Tagen vor dem Tode traten stets Convulsionen meist mit Coma abwechselnd ein, welche Heubel auf

das bei der Section fast immer sich findende Oedem des Gehirns und, wo dieses fehlte, auf die stets in der letzten Lebenszeit unterdrückte Diurese bezieht.

Was die Beziehungen des Bleies zur Muskel- und Nervensubstanz betrifft, so konnte Heubel die von Gusserow behauptete specifische Affinität zum Muskel nicht constatiren. Wurden gleich grosse und gleich geformte Stücke Gehirn und Muskel in Bleizuckerlösungen von derselben Stärke gleich lange gebracht, so nahm das Gehirn stets mehr Blei als der Muskel auf und zwar im Verhältnisse von 4 zu 2,5, bedeutend mehr als beide absorbirte Lebersubstanz. Wurde eine grössere Menge von Bleizuckerlösung Hunden direct in das Blut eingespritzt, so fand sich die grösste Bleimenge in den blutreichsten Organen, in einem Falle z. B. in den äusserst hyperämischen Lungen, danach in Leber und Nieren, immer aber mehr im Gehirn und Rückenmark als in den Muskeln. Bei den an chronischer Bleivergiftung gestorbenen Hunden war das Blut fast bleifrei; den grössten Bleigehalt zeigten hier die Knochen, darauf folgten Leber und Nieren, hierauf Gehirn und Rückenmark, während die Muskeln etwas mehr als die Hälfte des Bleigehaltes der Nervencentra darboten. Die folgende Tabelle giebt das Procentverhältniss der in den einzelnen Organen enthaltenen Bleimengen bei 4 an Saturnismus chronicus zu Grunde gegangenen Thieren:

	1	2	3	4
Gehirn	0,0040	0,0047	0,0037	0,0041
Rückenmark	0,0106	0,0080	0,0069	0,0062
Herz	Spuren	nicht unters.	0,0028	nicht unters.
Rechte Lunge		0,0010	0,0015	0,0012
Linke „		0,0012		
Rechte Speicheldrüsen		0,0058	Spuren	Spuren
Linke „				
Leber	0,0160	0,0103	0,0110	0,0150
Milz	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Pankreas		0,0035		
Rechte Niere	0,0183	0,0116	0,0201	0,0167
Linke „	0,0148	0,0116	0,0190	
Stück des Darmes	0,0018	0,0024	Spuren	Spuren
Schenkelmuskel	0,0020	0,0029	0,0024	0,0027
Schenkelknochen	0,0185	0,0269	0,0245	0,0255
Blut	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren

10. Zink.

Eine *Vergiftung durch Zinkvitriol* (Giftmord) mit tödtlichem Ausgange wird von Tardieu und Roussin (Ann. d'hyg. publ. Oct. p. 329) ausführlich mitgetheilt. Das Gift war in Suppe gegeben und hatte heftiges Brennen im Schlunde und Magen, wiederholtes Erbrechen und später Diarrhoe zur Folge, worauf sich Collaps einstellte und der Tod eintrat, etwa 36 Stunden nach der Ingestion. Bei der Section fand sich der Darm an verschiedenen

Partien sehr entzündet. Zink wurde in Magen und Darm, auch in ziemlich erheblicher Quantität in Leber und Milz, dagegen nicht in Niere und Bauchmuskel aufgefunden. Ebenso fand es sich in dem Rest der Suppe, welcher noch 0,41 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 1,46 Grm. Zinksulfat, lieferte. In der Wohnung eines Verwandten der Vergifteten fand sich ein theilweise entleertes Gefäss mit Zinkvitriollösung; die fehlende Masse entsprach der enormen Menge von 7,60 Grm., welche Tardieu und Roussin als von der Patientin genossen annehmen.

11. Kalk.

Kalkwasser als Gift. — In Med. Times and Gaz. Febr. 4 p. 133 wird ein eigenthümlicher Fall von Vergiftung mit Kalk mitgetheilt. Ein Patient, welchem der Arzt mündlich neben andren Dingen Kalkwasser verordnet hatte, nahm, statt dieses aus der Apotheke zu holen, ein Stück Kalk, goss Wasser darauf, rührte um und trank die Mischung, welche in einigen Stunden acute Gastritis und später den Tod zur Folge hatte. Die Redaction des gedachten Blattes knüpft daran die richtige Bemerkung, dass der Arzt bei mündlichen Verordnungen die genaueste Instruction geben und bei dem Patienten die vollständigste Unkenntniss alles auf die Medicin Bezüglichen voraussetzen muss, wenn er denselben vor Schaden behüten will.

12. Alkalimetalle.

Eine vermeintliche *Vergiftung durch Kali carbonicum*, welche für die anatomische Diagnose der Intoxicationen ein besonderes Interesse gewährt, bespricht Angelo Pogliani (Gazz. med. di Lombardia. 12. 13. p. 93. 107). Im Krankenhause zu Novara stellte sich bei einem in chirurgischer Behandlung befindlichen Kranken, welcher einen Messerstich in den Hals bekommen hatte, der, wie die spätere Section auswies, einen Theil des Plexus brachialis durchschnitt, den Querfortsatz des fünften Halswirbels abtrennte und eine Lähmung des Armes nach sich zog, Schüttelfrost ein, wobei gleichzeitig das Aussehen der Wunde ein schlechtes wurde. Man verordnete ihm dagegen unter anderem eine Lösung von 25 Grm. Kali tartaricum, welches die gewünschte Wirkung auf den Darm hatte, übrigens wie die anderen Mittel zu einer Besserung des Allgemeinzustandes nicht führte; vielmehr trat 2 Tage nachher ein neuer Schüttelfrost ein, nach welchem der Kranke einige Stunden später collabirte und starb. Ueber Schmerzen in irgend einem Organe hatte derselbe während des ganzen Krankheitverlaufes nicht geklagt. Bei der 24 Stunden nach dem Tode vorgenommenen Section fand sich nun der Magen in einem eigenthümlichen Zustande, derselbe war verkleinert, nach dem Zwerchfell zu gezogen und communicirte mittelst einer widernatürlichen Oeffnung im Zwerchfell mit der rechten Pleurahöhle. Die Magenwandungen waren er-

weicht und an der Unterfläche des Organs befand sich ein grosser Riss mit unregelmässigen graugefärbten Rändern, durch welchen der Mageninhalt ausgetreten war. Dieser Befund führte die Hospitalärzte zur Annahme einer Vergiftung und da die chemische Analyse eines kleinen Theiles des Mageninhalts keine Anhaltspunkte dafür bot, machten sie mit verschiedenen Substanzen Experimente an Hunden, auf Grund deren sie sich für berechtigt hielten, auszusprechen, dass der Kranke wahrscheinlich an Vergiftung mit Kali carbonicum zu Grunde gegangen sei, weil keine andere Substanz als diese analoge Veränderungen im Magen zu Stande zu bringen vermöge. Die Ursache zu dieser Vergiftung scheinen sie in einer Verwechslung, welche beim Dispensiren des Kali tartaricum stattgefunden habe, zu suchen. Dieser Ansicht tritt Pogliani gegenüber, indem er darauf hinweist, dass die betreffende Mixtur erst nach dem Eintreten der auf Pyämie hindeutenden Symptome, denen das tödtliche Ende auf dem Fusse folgte, verabreicht sei, dass ferner kein einziges Symptom der Vergiftung mit ätzenden Substanzen im Verlaufe der Krankheit sich fände, namentlich Brennen im Munde und Schlunde oder Schmerzen im Magen von dem Patienten nie verspürt sei, und dass die chemische Analyse ein völlig negatives Resultat gehabt habe. P. will in dem Leichenbefunde eine Magenerweichung erblicken, die erst nach dem Tode zu einer Ruptur geführt habe und welche sich auf das Zwerchfell, wie gewöhnlich, ausdehnte. Diese Erweichung führt er unter Hinweis auf verschiedene Fälle der Literatur auf Nervenstörungen zurück, wobei er es unentschieden lässt, ob vielleicht eine Erschütterung des Rückenmarks durch den, wie die Abtrennung des Halswirbelquerfortsatzes beweise, mit grosser Gewalt geführten Stoss bewirkt worden sei oder ob eine Verletzung des Vagus durch das schneidende Instrument stattgefunden habe. Sprechen für letzteres auch keine Symptome bei Lebzeiten, so müssen wir doch bei dem Mangel jeder Vergiftungserscheinung und bei der resultatlos gebliebenen Analyse im Allgemeinen den Ansichten Pogliani's beitreten.

Wirkung und Elimination der kohlensauren und pflanzensauren Alkalisalze. — Rabuteau (Gaz. méd. de Paris 43, 46, 48) hat in Gemeinschaft mit Constant Versuche über den Einfluss von *Kali bicarbonicum*, *Natron bicarbonicum* und *Ammonium sesquicarbonicum* auf den Stoffwechsel angestellt und ist dabei zu Resultaten gelangt, welche der gewöhnlichen Annahme, dass die alkalischen Mittel den Verbrennungsprocess im Blute fördern, geradezu widersprechen. Wurden die betreffenden Salze zu 5 oder 6 Grm. täglich dem Organismus 5—7 Tage hindurch zugeführt, so fand sich jedesmal eine beträchtliche Verminderung des Harnstoffs und auch beim kohlensauren Ammoniak konnte eine Verringerung der Pulsschläge und ein unbedeutendes Sinken der Eigenwärme constatirt werden. Bei den Versuchen mit *Ammonium sesquicarbonicum* und mit höheren Gaben von doppelt-kohlensaurem Kali fand vermehrte Diurese statt, dagegen beim Ammoniak keine ge-

steigerte Diaphorese, obschon ein Theil des Salzes kurz vor dem Schlafengehen genommen war. Die Acidität des Harns war vermindert, einige Stunden nach dem Einnehmen reagirte derselbe alkalisch, am Tage nach dem Aufhören der Versuche wieder neutral; kleine Dosen afficirten die Acidität nicht. Bei den Versuchen mit grösseren Dosen von doppeltkohlensaurem Natron und Kali kam es zu einem Zustande von Chlorose, welcher sich durch bleiche Farbe des Gesichts und Muskelschwäche zu erkennen gab und den Rabuteau darauf zurückführen will, dass die betreffenden Stoffe eine Auflösung der Blutkörperchen zu bewirken vermögen. Die Darreichung von Ammonium sesquicarbonicum hatte auch eine Verminderung der Sulfate, dagegen eine Vermehrung der Phosphate zur Folge; die letztere scheint dadurch bedingt, dass das Salz nicht als solches, sondern als phosphorsaures Ammoniak durch die Nieren eliminirt wird. Den von Bence Jones behaupteten, aber schon von Lehmann widerlegten Uebergang in Salpetersäure konnte Rabuteau nicht bestätigen.

Was die toxische Wirkung des Kali- und Ammoniaksalzes anlangt, so fand Rabuteau, dass die Einspritzung von 1 Grm. Kali bicarbonicum in die Venen bei Hunden sofortigen Tod durch Herzstillstand herbeiführt. Rabuteau konnte sich dabei von der Eigenschaft des Kalisalzes als Muskelgift dadurch überzeugen, dass er, als bei der sofort vorgenommenen Section die Brustmuskeln noch zuckten, die der einen Seite mit Lösung von Kali bicarbonicum benetzte, worauf das Zucken sofort aufhörte, während dasselbe auf der anderen Seite, die nur mit destillirtem Wasser benetzt wurde, fortbestand. Ammonium sesquicarbonicum erwies sich als minder giftig, indem zur sofortigen Tödtung eines Hundes bei Infusion 4 Grm. nothwendig waren, während 1 Grm. gar keine Erscheinungen, 2 Grm. schwere, aber in einigen Stunden völlig vorübergehende Vergiftungserscheinungen hervorriefen. Bei dem durch 4 Grm. getödteten Thiere fand sich der Herzmuskel schlaff, das Herz mit flüssigem Blut gefüllt, welches in der linken Hälfte eine hellrothe Farbe hatte; das Blut gerann zwar langsamer als gewöhnlich, aber vollständig. Wenn sich hiernach das kohlensaure Ammoniak in seiner Wirkung als Herz- und Muskelgift dem Kali bicarbonicum anschliesst, so war doch ein Unterschied in der Wirkung vorhanden, darin bestehend, dass neben den paralytischen Erscheinungen heftige, aber rasch vorübergehende tonische Krämpfe sich einstellten. Letztere kamen auch bei Vergiftungen mit phosphorsaurem und jodsaurem Ammoniak zur Beobachtung, fehlten aber bei Vergiftung mit Chlorammonium. Dies erklärt Rabuteau daraus, dass das Chlorammonium als sehr stabile Verbindung das Blut unverändert passirt, während die übrigen Ammoniaksalze theilweise zersetzt werden, wobei freies Ammoniak auftritt, welches die Nervencentren reizt und zur Erhöhung der Reflexerregbarkeit führt. Das rasche Verschwinden der Erscheinungen führt Rabuteau auf die schleunige Ausscheidung des Ammoniaks durch die Lungen zurück, von welcher er sich dadurch

überzeugte, dass der Athem eines mit Ammonium sesquicarbonicum vergifteten Hundes vorgehaltenes geröthetes Lackmuspapier bläute.

Bezüglich der Elimination verschiedener Verbindungen organischer Säuren aus der Reihe der fetten Säuren überzeugte sich Rabuteau bei Selbstversuchen und Experimenten an Thieren, dass dieselben zu kohlensauren Salzen verbrannt und nicht in ihrer ursprünglichen Form durch die Nieren eliminirt werden. Die betreffenden Versuche beziehen sich auf das *ameisensaure Natron* und auf das *baldriansaure Natron* und *Ammoniak*, welche zu zwei bis vier Grm. ingerirt wurden. Auch das *bernsteinsaure Natron* wird nach Rabuteau, analog dem *apfelsauren* und *weinsauren Natron*, zu kohlensaurem Salze oxydirt. Hinsichtlich der Ameisensäure hebt Rabuteau hervor, dass dieselbe sowohl in Verbindung mit Natron wie als verdünnte freie Säure keinen deleteren Einfluss auf den Organismus ausübe, weshalb die neuerdings aufgestellte Theorie, dass bei der Wirkung des Chlorals die toxischen Effecte desselben, namentlich die von ihm richtig als Folge der Asphyxie gedeutete dunkle Färbung des Blutes als Wirkung der Ameisensäure anzusehen seien, als irrig bezeichnet wird. Rabuteau nahm 3,5 Grm. ameisensaures Natron, ohne irgendwelche Erscheinungen danach zu verspüren und verspeiste auch einen mit verdünnter Ameisensäure bereiteten Salat zwar ohne Behagen, aber auch ohne irgend welche Symptome. Bezüglich der Baldriansäure meint er, dass offenbar die krampfwidrige Wirkung des Baldrians nicht darauf beruhen könne und dass man statt baldriansauren Zinks oder Ammoniaks auch eben so gut die Carbonate der betreffenden Basen verabreichen könne.

Rabuteau glaubt durch seine Untersuchungen den Widerspruch gelöst zu haben, der zwischen der vermeintlichen Wirkung der Alkalicarbonate und der pflanzensauren Alkalien, welche sich im Blute in erstere verwandeln, bisher angenommen wurde. Die herabsetzende Wirkung von weinsaurem Kali und ähnlichen Salzen auf Puls und Eigenwärme ist nach ihm Folge der Umwandlung in die betreffenden, dann zur Wirkung gelangenden kohlensauren Alkalien.

Rabuteau theilt die Säuren des Pflanzenreichs nach ihren Veränderungen im Organismus in drei Abtheilungen, von denen die eine diejenigen umfasst, welche einer Verbrennung zur Kohlensäure unterliegen, während er zu der zweiten die sich nach Art der Benzoesäure verändernden und zu der dritten die nach der Art dex Oxalsäure unverändert bleibenden rechnet. Der ersten Kategorie will er, abgesehen von ihrer durstlöschenden Wirkung, keinen temperirenden Einfluss auf den Organismus zugestehen, weil er eine Veränderung der Blutbeschaffenheit durch dieselben nicht bedingt erachtet. Wenn diese Säuren in Verbindung mit Natron in das Blut eintreten, so vermindern sie allerdings anfangs die Alkalinität desselben, doch wird letztere bald wieder hergestellt, indem die Verbrennung der pflanzensauren Alkalien zu

kohlensauren sich einstellt. Anders verhält es sich nach Rabuteau mit sauren Früchten und Vegetabilien, welche saure pflanzensaure Alkalien enthalten, wo die bei der Verbrennung überschüssigen kohlensauren Alkalien die temperirende Wirkung bedingen sollen. Auch der Salzsäure spricht Rabuteau eine temperirende Wirkung ab, weil dieselbe im Blute in Chlornatrium sich umsetze, das nach seinen Versuchen geradezu fördernd auf die Oxydationsprocesse wirkt und vermehrte Harnstoffausscheidung nach sich zieht. Aehnlich urtheilt er von der Schwefel- und Phosphorsäure, dagegen gesteht er der Salpetersäure eine temperirende Wirkung zu und zwar gestützt auf Versuche, welche er in Gemeinschaft mit Jovitzu (vgl. Lit.-Verz. 10) unternommen hat, in denen sich bei der Einverleibung von täglich mehreren Grammen Kali nitricum oder Natron nitricum eine mässige Verminderung der Harnstoffausscheidung herausstellte.

Phosphorsaures Natron. — Falck (Arch. d. path. Anat. LIV. Heft 1. u. 2. p. 173) macht Mittheilungen über die Ausscheidung von phosphorsaurem Natron bei Hunden, denen er das Salz direct in das Blut injicirt hatte. Bei Anwendung von 5 Grm. war die Elimination durch die Nieren in 6—7 Stunden vollendet und in dieser Zeit die ganze Menge ausgeschieden, das Meiste in den ersten beiden Stunden und in der zweiten Stunde mehr als in der ersten. Bei Anwendung von 0 und 10 Grm. waren nach 8 Stunden erst 56 resp. 70 Procent eliminirt und in dem einen Falle auch nach 20 Stunden erst 78 Procent ausgeschieden; auch hier fiel die hauptsächliche Ausscheidung in die ersten beiden Stunden, das Maximum der Ausscheidung jedoch in die erste Stunde. In dem einen Falle, wo die Einspritzung das Auftreten von Tetanus und Adynamie nach sich zog und wo in den ersten beiden Stunden verhältnissmässig wenig Natronphosphat durch die Nieren zur Ausscheidung gelangte, nahm die Elimination von der 3ten Stunde an nicht stetig ab, wie in den beiden anderen; hier scheint aus dem Eintreten von Erbrechen und breiigen Dejectionen kurz nach der Infusion auf eine theilweise Elimination durch den Darm geschlossen werden zu müssen.

b. Organische Gifte und Arzneimittel.

α. Kohlenstoff und künstlich darstellbare Kohlenstoffverbindungen.

1. Kohlenoxyd.

Gréhant (Journ. de Chimie méd. Sept. 1870 p. 433) hat zu ermitteln versucht in welcher Zeit bei Kohlendunstvergiftung das Kohlenoxyd seine bekannte Wirkung auf das Blut äussert und ist dabei zu dem Resultate gelangt, dass bei Thieren, welche ein Gasgemenge mit 10 % Kohlenoxyd einathmen, schon zwischen 10 und 25 Secunden 4 % Kohlenoxyd im Blute vorhanden sind und eine

erhebliche Sauerstoffabnahme stattgefunden hat, während nach 75—90 Secunden schon 18,4 % Kohlenoxyd im Blute sich finden, und noch viel weniger Sauerstoff sich ergiebt. Gréhant schliesst daraus auf die rapide Absorption des betreffenden Giftes. Schliesslich macht er den wohl zu beherzigenden Vorschlag, dass Arbeiter, welche in Latrinen oder Minen zu steigen genöthigt sind, zuerst einen Käfig mit einem kleinen Vogel oder Säugethiere (Ratte oder Meerschweinchen) in die verdächtige Atmosphäre gelangen lassen, um, wenn das Thier nach 15—20 Minuten unversehrt geblieben, ohne Gefahr selbst in dieselbe eintreten zu können, bei Absterben des Thieres aber so lange zu ventiliren, bis ein anderes Thier die angegebene Zeit hindurch in der gereinigten Atmosphäre verweilen kann.

Casuistik der Kohlenoxydvergiftung. — R. Turner und R. S. Turner (Edinb. med. Journ. March. p. 796) theilen mehrere Vergiftungen durch die Emanationen brennenden Torfs und brennender Kohlen mit. Die erste betrifft sechs Dienstboten auf einer Farm bei Keith, welche in zwei von einander durch eine dünne, nicht gut schliessende Bretterwand getrennten Kammern schliefen. In den Schlafraum der Männer, der keinen Schornstein hatte, war eine Schaufel voll brennenden Torfs gebracht, der, nachdem der Rauch abgezogen war, weiter glimmen gelassen wurde und dasselbe war in dem zweiten Schlafraume, der von 2 weiblichen Domestiken benutzt wurde, geschehen, wo jedoch ein Kamin, der aber nicht gut zog, sich befand. Nach 3 Stunden wachte eines der Mädchen mit einem Gefühl von Angst, als ob sie sich nicht rühren noch athmen könne, auf, doch sprang sie auf und fand nun die vier männlichen Dienstboten in einem Zustande vollständiger Betäubung, während das zweite Mädchen anfangs auch nicht gut gehen konnte, und, wie das erste, nachdem sie einige Zeit in der frischen Luft verweilt, an Kopfweh und Oppression der Brust litt. Von den Männern war der der Thür zunächst liegende am wenigstens afficirt, so dass er zwar betäubt war, aber auf Fragen antwortete; derselbe hatte reichlich erbrochen, klagte über Kopfweh, allgemeine Schwäche und Oppression der Brust; bei dem Versuche, sich im Bette aufzurichten und ein Zündhölzchen anzuzünden, war er bewusstlos geworden. Ein in demselben Bette, an der Wand liegende Mann wurde von dem Arzte auf dem Rücken liegend mit halbflectirten Armen in rigidem Zustande, mit blassem Gesichte, unregelmässigem, aber ruhigem Athem, von Zeit zu Zeit schwache Convulsionen zeigend, gefunden. Der dritte, an der Holzscheidewand liegende, Mann hatte dagegen ein geröthetes Gesicht, erbrach und athmete schnell, unregelmässig nnd stertorös. Der am weitesten von der frischen Luft entfernt Liegende zeigte Kühle der Haut, bleiche Gesichtsfarbe, stertoröses und oberflächliches Athmen mit langen Pausen zwischen jeder Respiration, auch Kinnbackenkrampf, während die Arme wie gelähmt da lagen; auch er hatte erbrochen. Der Transport an die frische Luft, Begiessen des Kopfes mit kaltem Wasser und Application heisser Flaschen an Füsse und Beine

stellte bei den beiden vorletzt erwähnten Patienten das Bewusstsein und die Sprache innerhalb 1 Stunde wieder her und in 3 Stunden, während derer sie fortwährend wach erhalten wurden, waren dieselben wieder zu gehen im Stande, auch bei ihnen stellte sich später Kopfweh und Druck auf der Brust, bei dem einen auch Husten ein. Bei dem letzterwähnten Kranken war tiefer Stupor, der durch kalte Begiessungen nicht gehoben werden konnte, vorhanden, die Pupillen verengt, die eine mehr als die andere, der Puls schwach und unregelmässig; nach erfolgloser Anwendung von künstlicher Respiration und Hautreizen wurde ein Aderlass von 6 Unzen mit dem Erfolge angewendet, dass der Puls voller wurde und Circulation und Respiration eine grössere Regelmässigkeit bekamen, doch blieb der comatöse Zustand 12 Stunden bestehen, ehe die Begiessungen Reaction hervorriefen, von wo ab allmählig Genesung erfolgte; auch hier kam es nach der Wiederherstellung zu Bronchitis, welche von den Berichterstattern indessen nicht als Vergiftungssymptome, sondern als Folge von Erkältung in dem kalten Raume angesehen wird.

Eine zweite Vergiftung durch Kohlendunst betraf drei Personen in der Carron Distillery in Stratspey, welche ein Becken mit glühenden Kohlen in ihr Schlafzimmer, das sie vorher durch Ausstopfen aller Ritzen luftdicht gemacht, gebracht hatten und alle drei todt gefunden wurden, zwei im Bett, einer an der Thür. Bei zwei der Leichen hatte das Gesicht einen ruhigen Ausdruck und war bleich, bei der dritten waren dagegen Gesicht, Hals, Schultern und Brust congestionirt und das Gesicht geschwollen. In dem einen Falle bestand ausgesprochener, in dem anderen nicht vollständiger Rigor mortis, in allen dreien Trismus, nur in einem Absatz von schwarzem Staub vorn in der Nasenöffnung. Die Lungen waren mit dunklem Blute erfüllt, theilweise emphysematös, das Pericardium injicirt, 1—1½ Unzen Serum enthaltend, die Arteriae coronariae ausgedehnt, das Herz besonders rechts mit dunklem Blute erfüllt, in 2 Fällen das Peritoneum unregelmässig fleckig, in 1 Falle allgemein geröthet, in allen drei Fällen Ekchymosen im Magen und in den Intestina, die Vena cava von Blute ausgedehnt, die übrigen Abdominalorgane hyperämisch, Hirnhäute und Gehirn blutreich, in 1 Falle etwas Erguss in den Subarachnoidealraum, in einem anderen in einem Seitenventrikel, durchgängig Injection der Plexus choroidei und in 1 Falle sogar blutiger Erguss daselbst.

Wie gefährlich manche Oefen trotz fehlendem oder nicht gebrauchtem Klappenverschluss sind, beweist eine von Lanz (Correspdzbl. Schweiz. Aerzte 12) gemachte Mittheilung, wo ein derartiger Ofen offenbar die Erkrankung von drei Personen, deren eine den Tod zur Folge hatte, hervorrief. In demselben Zimmer wurde am 27. April 1853 ein Reisender todt, am 24. Januar 1855 eine junge Weibsperson und am 31. Januar 1858 ein Officier bewusstlos aufgefunden. Die ersten Fälle blieben unklar, obschon der Sectionsbefund im ersten Falle offenbar für Kohlenoxydvergiftung spricht, wie namentlich der folgende Passus aus dem Sections-

protokoll beweist: „An den Wangen und Ohren kleine lividrothe Flecken; ähnliche zu ganzen Flächen vereinigt hinten am Hals und Rücken, auf den Schultern, an der hintern Fläche der Arme, auf dem Rücken der Hände, an den Schenkeln, Füssen, Scrotum und Penis. Diese Flecken zeigen das Eigenthümliche, dass sie auch an den oben liegenden Theilen des Körpers vorkommen und dass man die kleinern derselben durch Druck für einen Augenblick verschwinden machen kann.“ Erst nach dem dritten Falle wurde die Diagnose gestellt und es ergab sich dann dass der Ofen für das benutzte Zimmerchen viel zu gross war, gut zog, dagegen eine nicht gut schliessende Ofenthür besass, an deren oberen Rand mindestens 1 Zoll Oeffnung blieb, so dass ein Contact der Zimmerluft mit den glühenden Kohlen statthatte.

2. Kohlensäure.

Gegen die Zuführung der Kohlensäure, des „gemeinsten aller Auswurfsstoffe des thierischen Organismus“, in Form von Mineralwässern schleudert Lender (Deutsch. Klinik 44, 45, 46) einen mächtigen Bannfluch, wobei er bezweckt, das von ihm als Arzneimittel wiederholentlich empfohlene Sauerstoffwasser und Ozonsauerstoffwasser an die Stelle der Säuerlinge als Genussmittel zu setzen, wovon freilich wohl der schlechte Geschmack der neuen Wässer die Meisten zurückschrecken wird. Lender weist dabei auf das Vorkommen von Intoxicationen durch den Genuss zu grosser Quantitäten von Mineralwässern in Badeörtern hin, welche er als Kohlensäurewirkung betrachtet und die sich anfangs durch vorübergehende Schläfrigkeit und Kopfschmerz, später durch Schwindel, Mattigkeit, Depression, ja selbst durch Apoplexie und Abortus zu erkennen geben. Ausführlich theilt er einen Fall mit, wo die Kohlensäure zu einer chronischen Vergiftung Veranlassung gab, indem eine Dame, welche Monate hindurch Sodawasser consumirte und zwar in grossen Quantitäten, zuerst an Verdauungsstörungen und Schlaflosigkeit, dann an heftigen Kopfschmerzen und an Exaltation, welche an Irrsinn grenzte, erkrankte, welche Erscheinungen sich jedes Mal steigerten, so bald sie Sodawässer getrunken hatte. Irgend ein Organleiden soll nicht nachzuweisen gewesen sein. Die Krankheit verlor sich auf den Gebrauch von Seebädern, recidivirte aber im folgenden Sommer nach einer Brunnenkur, bei welcher die Patientin wiederum ein kohlensäurereiches Mineralwasser getrunken hatte, auch traten Ohnmachtsanfälle hinzu, an welchen sie früher niemals gelitten. Solche Affectionen sollen nach Lender am einfachsten durch das Trinken von Ozonwasser und den Aufenthalt in frischer Luft beseitigt werden, gestatten übrigens, wie Ref. sich zu bemerken erlaubt, einige Zweifel an der absoluten Richtigkeit der gestellten Diagnose.

3. Schwefelkohlenstoff.

Die Gefahren der technischen Verwendung des Schwefelkohlenstoffs gehen auf das Eclatanteste aus einer von M. Bernhardt (Berl. klin. Wochenschrift. 2. p. 13) publicirten Beobachtung in der Westphal'schen Klinik hervor. Ein junges Mädchen, welches in einer Kautschukfabrik mit dem Eintauchen von Kautschukspitzen in Schwefelkohlenstoff beschäftigt gewesen war, verlor nach 3 Wochen den Appetit und das Gedächtniss, dann stellten sich von Zeit zu Zeit Ohnmachtsanfälle ein und nach 6 Wochen entwickelte sich ein Zustand von Geistesschwäche, der ihre Aufnahme in die Irrenabtheilung der Berliner Charité nöthig machte. Hier wurde eine auffallende Empfindungslosigkeit gegen Berührung und Schmerz, so dass Nadeln in die Extremitäten tief eingestochen werden konnten, ohne dass die Patientin irgend etwas davon verspürte, constatirt. Ausserdem bestand eine hochgradige Schwäche der Extremitäten und die Erinnerung an die Vergangenheit war vollständig verschwunden, Gesicht, Geruch, Gehör und Geschmack schienen nicht afficirt; sämmtliche Symptome verschwanden ohne Anwendung von Medicamenten bei häufigem Aufenthalte in freier Luft binnen acht Tagen spurlos. Auch andere Arbeiterinnen in derselben Fabrik sollen an Gedächtnissschwäche gelitten haben. Bekanntlich sind ähnliche Erscheinungen schon wiederholt früher in Paris bei Arbeitern in Fabriken von vulkanisirten Kautschukwaaren beobachtet worden, welche zu dem Aufgeben der Anwendung des Schwefelkohlenstoffs in diesem Industriezweige führten, und dürften die Sanitätsbehörden in der deutschen Metropole gegründete Veranlassung haben, eine so gefährliche Manipulation des Schwefelkohlenstoffs, wie in diesem Falle, nicht zu dulden, zumal da keineswege der Ausgang der Intoxication immer ein so günstiger ist.

4. Kohlenoxysulfid.

Die Wirkung dieses 1867 von Thau (Ann. der Chemie und Pharm. Supplem. V. 236) durch Einwirkung nicht zu verdünnter Schwefelsäure auf Rhodanwasserstoffsäure dargestellten Gases hat S. Radziejewski (Arch. d. path. Anat. LIII. 374) wegen der intermediären Stellung des COS zwischen CO^2 und CS^2, darin ein Anästheticum vermuthend, physiologisch geprüft, aber statt der erwarteten Action eine sehr verderbliche auf thierische Organismen gefunden. Frösche wurden beim Einathmen des Gases unruhig, öffneten den Mund weit, sprangen in die Höhe, wurden dann ruhig, inspirirten tief, fielen nach 3—4 Minuten bei stark erweiterten Pupillen plötzlich um und waren durch kein Schütteln mehr zur Bewegung zu bringen. Aus der mit dem Gase imprägnirten Luft entfernt blieben sie auf dem Rücken liegen, beantworteten mit Ausnahme der elektrischen keine Reize und der Tod erfolgte in 10—15 Minuten; das Herz pulsirte anfangs noch ziemlich

kräftig und seine Thätigkeit nahm bei Blosslegung zu, wobei der Frosch sich wiederzubeleben schien (namentlich wenn der Ventrikel entleert wurde), jedoch unter allen Umständen erfolgte der Tod in den angegebenen Fristen. Die Zahl der Herzbewegungen nahm bei der Vergiftung ohne vorhergehende Beschleunigung ab, nach dem Stillstande ausgeschnitten und in Serum gelegt blieb das Herz stehen und contrahirte sich nicht auf elektrischen Reiz, während die übrigen Muskeln erregbar blieben. Auffallend war die Nachwirkung kleiner Dosen bei Fröschen, welche, nach 15—30 Secunden langer Einwirkung des Gases an die Luft gebracht, anfangs ganz munter schienen, aber nach 3—4 Minuten schlaffer und dyspnoëtisch wurden und selbst noch bis zum folgenden Tage träger erschienen als gewöhnlich. Das Blut der vergifteten Frösche war kirschroth, die Gestalt der Blutkörperchen unverändert und in allen Stadien der Vergiftung die Streifen des sauerstoffhaltigen Haemoglobins allein spectralanalytisch nachweisbar. Defibrinirtes sauerstoffhaltiges, verdünntes Blut wird nach 15 Minuten langem Durchleiten von Kohlenoxysulfid gleich etwas dunkler, nach 2—3 Stunden schmutzig dunkelroth in dicken, bläulichgrün in dünnen Schichten, aber erst nach 18—20 Stunden tritt neben dem Absorptionsstreifen des O-halltigen Haemoglobins das Band des durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Haemoglobin entstehenden Farbstoffes und der Geruch von Schwefelwasserstoff im Blute neben reichlichem flockigen Niederschlage und schmutziger Farbe auf.

Auf Ratten, Meerschweinchen u. a. kleine Thiere wirkt das Gas in gleicher Weise letal wie Schwefelwasserstoff und tödtet schon zu 1 Ccm. schnell nach vorausgehender Unruhe, Steigerung und Irregularität der Respiration, Pupillenerweiterung und einem schwachen Krampfanfall, nach welchem künstliche Respiration oft den Tod noch etwas aufzuhalten vermag; in den letzten Momenten tritt bisweilen blutiger, grossblasiger Schaum aus den Nasenlöchern. In der Leiche fanden sich die allgemeinen Zeichen des Erstickungstodes, wie Anfüllung des rechten Ventrikels und der Venen mit Blut, starker Blutreichthum der Leber, Milz und Lungen, die bisweilen ödematös sind oder Infiltration in unteren Lappen zeigen. Von der Bauchhöhle oder vom Mastdarm waren grössere Mengen zur Tödtung nothwendig. Im Athem konnte kein Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Die Herzthätigkeit hörte nie während der Vergiftung ganz auf, wurde aber in dem letzten Stadium langsamer und schwächer; das vom Blute entleerte Herz bei acuter Vergiftung contrahirte sich nicht mehr auf elektrischen Reiz, während die übrigen Muskeln noch intact waren. Künstliche Athmung wirkt nur lebensrettend, ehe die Respiration völlig aufgehört hat, nicht, wie beim Schwefelwasserstoff, nach Aufhören derselben, wenn das Herz noch fortschlägt. Das Blut der mit COS vergifteten Warmblüter zeigt unmittelbar nach dem Tode nur die Streifen des Oxyhaemoglobins und etwas dunklere Farbe; lässt man dieses Blut in geeigneter Verdünnung etwa 12 Stunden unverkorkt stehen, so färbt es sich karmoisinroth und zeigt deutlich den Streifen

des reducirten Haemoglobins; nach Schütteln mit Luft treten die Streifen des Oxyhämoglobins wieder hervor und nach abermaligem Hinstellen zeigt sich wieder der Streifen des O freien Hämoglobins. Radziejewsky glaubt hieraus schliessen zu müssen, dass Kohlenoxysulfid auch schon während des Lebens, ohne vorher Spaltung erfahren zu haben, Sauerstoffmangel auf irgend welche Weise verursacht, und zwar in ähnlicher Weise, wie dies Hoppe-Sayler vom Schwefelwasserstoff plausibel gemacht hat.

Radziejewski spürte bei Einathmung geringer Mengen zuerst Druck im Kopf, Neigung zum Schwindel und Zusammenschnüren der Brust, als ob für die Exspiration ein Hinderniss da sei; es erfolgte in freier Luft in einigen Minuten Erholung. Weder er noch andere Versuchspersonen, die in ihren Wahrnehmungen mit R. übereinstimmten, hatten einen Geruch von Schwefelwasserstoff wahrgenommen.

Radziejewski spricht am Schlusse der Arbeit seine Ansicht dahin aus, dass das Kohlenoxysulfid als solches, nicht aber durch Bildung von Schwefelwasserstoff wirke. Für letztere Ansicht scheinen zu sprechen: 1) die nicht geringe Neigung des Gases, in wässriger Lösung Schwefelwasserstoff zu bilden (und zwar ein gleiches Volumen), 2) die Aehnlichkeit der Vergiftungserscheinungen und 3) die Nachwirkung kleiner Dosen. Es spricht aber dagegen: 1) dass das Gas auch in wässriger Lösung langsam zersetzt und von verdünnter Sodalösung noch weit langsamer resorbirt wird als von destillirtem Wasser, wodurch sich die Nachwirkung kleiner Dosen, die erst nach einiger Zeit durch Lösung zur Wirksamkeit gelangen, erklären lässt; 2) dass die Schwefelwasserstoffwirkung keine specifische ist, sondern jedem Körper zukommen muss, der gleich ihm den Oxydationsprocess verhindernde Schwefelverbindungen liefert, dass ausserdem gewisse Unterschiede, z. B. in dem Zeiteintritte und der Prognose der Intoxication mit Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid bestehen; 3) dass keine Schwefelwasserstoffausscheidung durch die Lungen stattfindet, und 4) dass die durch die Spectralanalyse zu erkennenden Blutveränderungen sich verschieden verhalten.

5. Aethylmercaptan.

Aethylmercaptan setzt nach Richardson (Med. Times and Gaz. Apr. 2. p. 412) die Muskelkraft, die Herzthätigkeit und die psychische Action in sehr kleinen Dosen herab. Es imprägnirt den Athem mit einem eigenthümlichen Geruche, wie er bei Zehrkrankheiten vorkommt.

6. Alkohol.

Acute Alkoholvergiftung. — Ein merkwürdiger Fall von acuter tödtlicher Vergiftung durch Spirituosa wird in den Bad. ärztl. Mitth. (21 p. 166) berichtet. Ein 26jähriger Gewohnheitstrinker consu-

mirte schon Morgens 6 Uhr einen halben Schoppen Schnaps, dann drei Stunden später 3 Schoppen Tresterbranntwein, den er halbschoppenweise verschlang, jedes Mal den halben Schoppen in 2—3 Zügen leerend. Obschon er noch ohne zu wanken nach Hause gehen konnte, verfiel er doch, dort angekommen, in Bewusstlosigkeit, stürzte sprachlos hin, wurde dyspnoisch und starb binnen 12 Stunden. Das Interessante in diesem Falle war der Sectionsbefund, indem sich im Gehirne eine massenhafte Ausschwitzung seröser Flüssigkeit fand, welche das ganze Hirn durchfeuchtete und eine enorme Ausdehnung der Seitenventrikel und Verdünnung der Seitenwände zu Wege gebracht hatte. Fettdegeneration der Leber u. s. w. fehlten natürlich auch nicht.

Behandlung des Alcoholismus acutus. — In Fällen von schwerer Betrunkenheit, wie solche in Englischen Spitälern nicht selten zur Beobachtung gelangen, wenn auf der Strasse gefundene völlig bewusstlose Individuen dorthin gebracht werden, räth Elliotson (Brit. med. Journ. Febr. 11) von der Anwendung der Magenpumpe ab, weil doch der meiste Alkohol bereits resorbirt sei und nur wenig im Magen sich befindet, befürwortet dagegen die Anwendung des Galvanismus, wodurch sehr bald das Bewusstsein wiederhergestellt und die Respiration gebessert werde. Bei der sehr schwachen Athmung der Patienten ist es in vielen Fällen nicht möglich, die Diagnose auf Alkoholismus durch den Geruchssinn zu stellen.

Nachweis von Alkohol im Gehirn bei Alcoholismus acutus. — Bei einer ertrunken Gefundenen in der Gegend von Zwolle handelte es sich darum, nachzuweisen, ob dieselbe vor dem Tode Spirituosa genossen habe. Der mit der Analyse betraute Chemiker Kuijper (Arch. v. Geneesk. afd. 2 p. 1) constatirte sowohl im Magen und Mageninhalt als im Gehirn erhebliche Mengen von Alkohol, welche er vermittelst des Pyknometers an den erhaltenen Destillaten bestimmte. Die Berechnung aus dem specifischen Gewichte der betreffenden Destillate hält K. für völlig richtig, da die Verwesung noch nicht fortgeschritten war und Ammoniakentwicklung undenkbar schien. Der Mageninhalt wurde natürlich vorher mit kohlensaurem Natron neutralisirt. In dem ersten Destillate aus dem Gehirn, fand sich, obschon dasselbe specifisch schwerer als Wasser war, doch eine geringe Menge von Alkohol. Diese ungerechnet berechnete sich die im Gehirn gefundene Quantität auf über 2 Grm., während im Magen nur 22 Grm. sich nachweisen liessen. K. nimmt an, dass, da sich im Magen der Ertrunkenen Blätter von Wasserpflanzen fanden, vielleicht bei Auffischen derselben ein Theil des Mageninhaltes verloren gegangen sei. Jedenfalls beweist der Fall, dass das Gehirn eine relativ grosse Menge von Alkohol enthalten kann und deshalb bei gerichtlichen Untersuchungen ein wohl zu berücksichtigendes Organ bildet.

Die Wirkung des Alkohols auf die Körpertemperatur ist wiederum der Gegenstand verschiedener experimenteller Studien geworden. So von Bouvier, (Centralbl. f. d. med. Wiss. 51), der seine schon früher mit Binz unternommenen Versuche an fiebern-

den Thieren fortgeführt hat und wieder zu dem früheren Resultate, dass der Alkohol die Temperatur bei Fiebernden herabsetze, gekommen ist. Ohne dies zu bestreiten hat S. Rabow (Berl. klin. Wochenschr. No. 22 p. 257) darauf hingewiesen, dass die zur Temperaturerniedrigung benutzten Gaben zu gross seien, um einen Schluss auf die Verwendbarkeit des Alkohols als Fieber vertreibendes Mittel zu gestatten. Rabow ist bei Versuchen an Kranken, denen er Wein oder Schnaps in kleinen Quantitäten reichte, zu ähnlichen Ergebnissen wie früher Obernier gelangt, dass die Eigenwärme in den meisten Fällen steige, meist weniger als 1 Grad, am wenigsten bei stark fiebernden Personen, in einzelnen Fällen um mehrere Grade, womit sich meist auch eine Steigerung der Pulsfrequenz verbinde. Ein Sinken der Temperatur wurde in keinem Falle beobachtet. Unter Berücksichtigung des normalen Verlaufes der Körpertemperatur beim Gesunden hat dann Mainzer (Lit. Vzchn. No. 11) bei sich nach 15, 40, 50, 75 und 80 Ccm. Alkohol, in Verdünnung gegeben, keine nennenswerthe Veränderung der Temperatur beobachtet, während bei einer anderen Versuchsperson Tendenz zum Fallen obwaltete. Zu demselben Resultate, dass Alkohol beim Gesunden die Temperatur nicht wesentlich afficire, sind auch Parkes und Count Wollowicz (Glasg. med. Journ. Aug. 1870 p. 517. Febr. 1871 p. 241) bei Versuchen mit Brandy und Rothwein gekommen. Die Letzteren haben auch die Veränderungen, welche sonstige Functionen des Organismus durch Alkohol erfahren, genauer studirt und insbesondere eine Vermehrung der Herzschläge bei verminderter Energie derselben nachgewiesen. Die Stickstoffausscheidung war nicht wesentlich verändert. Fokker (Nederl. Tydschr. voor Geneesk. Afd. 1 p. 125) hat bei sich ebenfalls nach 1 Flasche St. Julien und 1 Genever keinen Einfluss auf die Temperaturkurven constatirt, wohl aber bei einem Hunde, und sowohl bei Hunden als bei sich eine Verminderung des Harnstoffs sowohl unter gewöhnlichen Verhältnissen als bei Gleichgewicht der Stickstoffausscheidung.

Absynthismus. — *Magnan* (Compt. rend. LXXII, 5) ist durch neuere Beobachtungen an etwa 250 Patienten und verschiedene Versuche an Thieren zur Bestätigung seiner früheren Ansicht gelangt, dass epileptische Convulsionen bei Trinkern stets die Folge von Absynthgenuss seien, während der Tremor durch Consum von Wein oder Branntwein entstehe.

7. Amylnitrit. (Salpetersäure-Amyläther.)

Ueber diese bereits früher in England von Richardson (1864), Rutherford & Gamgee (1868) und von Brunton (1869) studirte, neuerdings auch als Arzneimittel gegen Angina pectoris versuchte Substanz liegt eine ausführliche mit dem Warren-Preis gekrönte Studie von Wood (Amer. Journ. of med. Sc. July p. 39) vor. Wood bestätigt die Angabe von Richardson, dass Amylnitrit

sowohl bei der Inhalation als bei subcutaner Injection, Einspritzung in die Bauchhöhle und innerlicher Verabreichung auf Tauben, Kaninchen und Hunden toxisch wirkt. Als Hauptvergiftungserscheinungen fand er Störungen der Respiration und forschreitende Abnahme der Muskelkraft. Das von Richardson angegebene convulsivische Stadium vor dem Eintritte der Paralyse beobachtete Wood nicht, auch nicht bei Kaninchen, wo Brunton bei Inhalation von Amylnitril Krämpfe gesehen haben will (hier hat jedoch Wood das Mittel nur subcutan injicirt), bei Tauben nur kurz vor dem Tode. Der Tod erfolgte stets durch Stillstand der Respiration; bei Kaltblütern pulsirte das Herz noch stundenlang, aber auch bei jungen Warmblütern (Katzen) sah es Wood noch 9 Minuten nach Aufhören des Athems schlagen, bei ausgewachsenen Thieren nur 1—2 Minuten. Das Blut war in beiden Herzhälften von derselben eigenthümlichen braunen Farbe und röthete sich an der Luft nicht, das Bewusstsein blieb bis kurz an dem Tode intact, die Sensibilität schien zwar herabgesetzt, schwand aber nicht völlig. Hyperämie bestimmter Organe fand sich bei der Section nicht.

Was die genauere physiologische Prüfung betrifft, so constatirte Wood, dass die Reizungsfähigkeit der Nervenstämme selbst durch tödliche Dosen nicht vollständig vernichtet wurde, wohl aber eine bedeutende Veringerung erfuhr, noch stärker war die Reizbarkeit des Rückenmarkes herabgesetzt, während die Gehirnfunctionen, wie schon bemerkt, nicht wesentlich gestört schienen. Locale Application von Amylnitrit auf Nerven und Muskel, auch auf den Herzmuskel bedingten allmälige Vernichtung ihrer Function. Bezüglich der Einwirkung der in Rede stehenden Substanz auf die Herzthätigkeit, bestehen zwischen Richardson und Brunton Differenzen. Richardson sieht in dem Mittel ein starkes Excitans für das Gefässsystem, während Brunton bei seinen in Leipzig unter Ludwig ausgeführten Versuchen, ein starkes Sinken des Blutdrucks als primäre Folge der Inhalation wahrnahm, welches vom Vagus und Sympathicus unabhängig, dagegen von einer Wirkung auf die Capillargefässe bedingt erschien. Dass das Mittel eine Erweiterung der Capillaren zu Wege bringt; wurde schon 1859 von Guthrie angegeben, welcher durch die Inhalation auffallende Röthung des Gesichts eintreten sah. Wood schliesst sich nach seinen Versuchen der Ansicht von Brunton an, meint aber, dass im Laufe der Vergiftung auch eine Schwächung des Herzmuskels resultire, welche mit dem Sinken des Blutdruckes im Zusammenhang stehe. Die von Richardson angegebene hemmende Wirkung auf die Oxydation, bestätigte Wood durch Versuche mit Phosphor und venösem Blute. Bei Zusatz einiger Tropfen Amylnitrit hörte seitens des Phosphors die Entwickelung weisser, leuchtender Dämpfe auf und das mit etwas Amylnitrit versetzte Blut nahm an der Luft keine hellröthere Färbung an. Aehnlich verhielt sich das Blut mit Amylnitrit vergifteter Thiere. Wood glaubt, eine solche hemmende Wirkung auf die Oxydation im Organismus um so mehr annehmen

zu müssen, als er einen erheblichen Einfluss auf die Temperatur constatirte, was besonders bei subcutaner Injection der Fall war; dieselbe fiel bei der Inhalation um etwa 1 Grad, dagegen nach Einspritzung unter die Haut bei Säugethieren um 3 Grad, bei Tauben sogar um 7 Grad. Das Sinken der Temperatur kam in einzelnen Fällen schon vor dem Auftreten von Vergiftungserscheinungen zur Beobachtung und überdauerte selbst die Zeit, wo die Thiere sich wieder zu erholen begannen. Die Kohlensäureausscheidung erwies sich vermindert. Auch bei Thieren, deren Halsmark durchschnitten war, vermochte Amylnitrit die Steigerung der Temperatur und frühzeitige Putrescenz zu hemmen. Eine locale irritirende Wirkung äusserte das Amylnitrit in Wood's Versuche nicht.

Die Symptome der Wirkung grösserer Dosen von Amylnitrit sind bis jetzt nicht genauer bekannt. Wie Wood (Amer. Journ. of med. Sc. Oct. p. 353) berichtet, zeigten sich bei einem Patienten von Da Costa in Philadelphia, welcher während dessen Abwesenheit von einem andern Arzte zu reichlich Amylnitrit erhielt, beunruhigende Erscheinungen allgemeiner Prostration.

Wiederholte Versuche an sich selbst stellte James Goddart (Practitioner. Jan. p. 12) mit Amylnitrit an, welches er zu 3—10 Tropfen von einem Sacktuch inhalirte. Als erste Erscheinung trat nach 15—30 Secunden starkes Steigen der Pulsfrequenz sogar bis 160 Grad ein, welchem erst später, etwa 50 Secunden bis 1½ Minuten nach dem Beginne der Inhalation Röthung des Gesichts nachfolgte, weshalb Goddart annimmt, dass das Amylnitrit eher auf das Herz als auf die Capillaren wirke. Bei der Untersuchung mit dem Augenspiegel fanden sich die Venen der Retina erweitert und varicös, die Arterien dagegen contrahirt. Im Gegensatze zu Wood's Versuchen an Thieren fand Goddart bei sich eine Erhöhung der Temperatur, freilich nur um einige Zehntel Grade. Die Respiration blieb in ihrer Frequenz normal, doch stellte sich beim Einathmen meistens Reiz zum Husten und ein Gefühl von Vollsein in der Brust ein. Bei grösseren Dosen (8—10 Tropfen) wurde das Sehen undeutlich. Als Folge der Inhalation blieb in der Regel mehrstündige Mattigkeit und etwas Muskelzittern, sowie ein Gefühl von dumpfen Kopfschmerz zurück. Beide Erscheinungen traten stärker hervor und blieben länger bestehen, wenn 3—4 Tropfen mehrmals hintereinander in Zwischenräumen von einigen Minuten zur Inhalation verwendet wurden.

Ganz ähnliche Symptome beobachtete Talford Jones (Practitioner. Oct. p. 213) bei mehr als 50 Versuchspersonen, meist Kranken, wobei auch er hervorhebt, dass die Steigerung der Pulsfrequenz der Capillargefässerweiterung im Gesicht vorhergehe. Bei einzelnen Personen trat Schwindel ein. Kopfschmerzen will er hauptsächlich bei Mädchen beobachtet haben, welche wiederholt Amylnitrit inhalirten.

Auch Wood (a. a. O.) beschreibt die Erscheinungen der Wirkung von Amylnitrit in ähnlicher Weise und glaubt, dass dieselben sich ungezwungen durch die von ihm ermittelte physiologische

Action des fraglichen Stoffes bei Thieren erklären lassen. Aus letzterer folgert er, dass das Medicament bei heftigem Fieber und bei Tetanus zur Anwendung sich qualificire; auch bestätigen er und Talford Jones die günstige Wirkung bei Angina pectoris mit oder ohne gleichzeitig bestehende Herzklappenfehler.

Jones hat das Amylnitrit erfolgreich noch gegen verschiedene andere Krankheiten angewendet, namentlich mit überraschendem Erfolge bei asthmatischen Anfällen, bei Glottiskrampf und Hemicranie. Dass selbst bei längerem Gebrauche das Mittel die Gesundheit nicht gefährdet, geht aus einem Falle von Angina pectoris hervor, wo der betreffende Patient, der nur vom Amylnitrit Erleichterung fand, im Laufe von 7—8 Monaten nicht weniger als 30 Unzen verbrauchte. Das Medicament ist bisher nur in Form von Inhalationen, wozu im Durchschnitt 5 Tropfen anwendbar sind, benutzt. Doch räth Wood bei Tetanus die interne Administration an, wobei er täglich mehrmals 2 Tropfen zu reichen räth.

7. Chloroform.

Vergiftung durch verschlucktes Chloroform. — Mehrere im Jahre 1871 vorgekommene Fälle von Intoxication durch verschlucktes Chloroform beweisen, dass verhältnissmässig grosse Dosen erforderlich sind, um erhebliche Vergiftungserscheinungen oder den Tod herbeizuführen. Nach dem Berichte von Adolf Greiner (Wiener med. Ztg. 17. p. 131) konnte ein an Gichtbeschwerden leidender, älterer Mann, welcher statt eines Schlaftrunkes von Chloralhydrat eine zur Einreibung bestimmte Mischung aus $1/2$ Unze Chloroform und 1 Unze Baumöl genommen hatte, nicht allein dieses Factum seinem Arzte brieflich mittheilen, sondern es kam bei ihm zu keiner eigentlichen Narcose, vielmehr beschränkten sich die Symptome auf Schwindel, lallende Sprache, schwankenden Gang, Magenschmerzen und heftigen Durst, welchen er mit grossen Quantitäten Wasser zu löschen suchte, sowie auf Drang zur Defäcation. Nach geschehener Evacuation besserte sich der Zustand wesentlich und nach 4—5 Stunden kam es zu einem einstündige Schlafe, aus welchem der Kranke ohne weitere Befindensstörung erwachte. In einem von Fricke in Philadelphia beobachteten Falle (Philad. med. Times. May 1. p. 277) erhielt eine alte Dame aus Versehen statt Liquor Ammonii acetici einen Esslöffel voll Chloroform; hier trat die Narcose allerdings schon nach 8 Minuten auf, hielt aber nur wenige Stunden an und war nicht so tief, dass die Kranke nicht daraus ermuntert werden konnte; nach dem Erwachen bestand noch längere Zeit (etwa 24 Stunden) Schwindel und Zucken in den Gliedern, dagegen fehlten örtliche Erscheinungen, was vielleicht damit im Zusammenhange steht, dass die Vergiftete gleich nach dem Verschlucken des Chloroforms grosse Mengen lauwarmen Wassers erhielt. Viel intensiver waren die Erscheinungen in einem zweiten amerikanischen Falle, welchen Sny-

der (Philad. med. and surg. Rep. June 17. p. 495) mittheilt; hier hatte ein junger Mann in selbstmörderischer Absicht etwa $1^1/_3$ Unzen Chloroform verschluckt und verfiel danach in ein 8 Stunden anhaltendes Coma, in welchem die Herzaction sehr geschwächt erschien und selbst zeitweise sistirte; auch bildete sich nach Rückkehr des Bewusstseins eine intensive Magendarmentzündung aus, die unter Fiebererscheinungen mehrere Tage anhielt. Bemerkenswerth erscheint der Umstand, dass das Chloroform bei gefülltem Magen genommen und theilweise durch von selbst entstandenes Erbrechen wieder entfernt wurde.

H. Böttger (Deutsche Klin. 46) beschreibt einen Fall von Vergiftung durch absichtliches Verschlucken einer Mischung von 30 Grm. Chloroform und eben so viel Aether seitens einer an psychischer Depression leidenden Hysterica, welcher den Beweis liefert, dass der von Remak gegen die Anwendung der Faradisation bei Asphyxie erhobene Vorwurf, dass dieselbe zur Muskelerschlaffung und zum Tode führe, völlig unbegründet ist. In diesem Falle, wo sofort Bewusstlosigkeit eintrat und ein dem Tode ähnlicher Zustand mit Respirations- und Pulslosigkeit sich rasch ausbildete, wurde die Faradisation des Phrenicus 6 Stunden lang hindurch fortgesetzt und hatte ausschliesslich die Wiederherstellung des Athmens und des Bewusstseins zur Folge. Dass sich bei der Patientin nach Beseitigung der lebensgefährlichen Symptome keine Magenentzündung entwickelte, hat offenbar seinen Grund darin, dass gleich zu Anfang der Vergiftung ein grosser Theil des Giftes wieder erbrochen wurde. Dass der Athem der Patientin noch mehrere Tage nach Chloroform gerochen haben soll, dürfte wohl auf Täuschung beruhen.

Todesfälle in Chlorofornarkose werden aus England auch in diesem Jahre verschiedene berichtet.

Im Westminster Ophthalmic Hospital wurde ein Fall von Chloroformvergiftung bei Gelegenheit einer Iridektomie beobachtet (Lancet. Jan. 29). Derselbe ist durch die genaue Bestimmung der Chloroformmenge, welche nicht einmal $^1/_2$ Drachme betrug, bemerkenswerth. Die Inhalation geschah ohne besonderen Apparat und ohne besondere Schwierigkeiten von Seiten des Patienten. Zu bemerken ist, dass als 1 Drachme verbraucht war und der Operateur die künstliche Pupillenbildung beginnen wollte, die Augenbindehaut noch nicht vollständig unempfindlich war, so dass weitere 20 Minims zur Anwendung kamen Während der Operation trat plötzlich Contraction der Mm. sternocleidomastoidei und Aufhören der Respiration ein, worauf man den Kranken auf die linke Seite legte und nach Sylvester's Methode die künstliche Respiration einleitete; anfangs mit scheinbarem Erfolge, indem es zu einigen automatischen Athembewegungen kam, doch hörten diese bald wieder auf und trotzdem noch eine Stunde lang künstlich respirirt und auch Electricität angewendet wurde, erfolgte der Tod. Die Sectionsresultate sind nicht mitgetheilt. — Withers (Brit. med. Journ. March 15. p. 317) berichtet aus dem Salap Infirmary den Tod ei-

nes mit Fisteln behafteten Mannes, der nur schwer zur Narkose zu bringen war und 3½ Drachmen Chloroform verbrauchte, wo der Tod nach Beendigung der Inhalation beim Umlegen auf die linke Seite durch gleichzeitiges Aufhören von Puls und Athem erfolgte. Die Section ergab ausser grossem Fettreichthum nichts Bemerkenswerthes. — In Winslow (ibid. Apr. 26. p. 426) starb ein Mann, bei welchem eine forcirte Streckung des Kniegelenks ausgeführt werden sollte, nach Verbrauch von 1½ Drachmen Chloroform, obschon er den Monat vorher fast täglich Chloroform ohne Schaden inhalirt hatte. — Sylvester (ibid. Apr. 29. p. 455) berichtet einen Fall aus dem Swansea Hospital, wo ein 47j. Mann, der wegen eines Splitterbruchs des Unterschenkels amputirt werden sollte, nach Verbrauch von 3 Drachmen Chloroform unter Stillstand der Respiration bei noch fortdauerndem Herzschlage zu Grunde ging; vorher hatten starke Excitation, Krämpfe und Muskelsteifigkeit bestanden, dann war der Puls frequenter und schwächer geworden. Durch die künstliche Respiration und Anwendung von Galvanismus gelang es, den Kranken so weit wieder herzustellen, dass er einige Löffel voll Brandy schlucken konnte, doch starb der durch verschiedene Blutungen erschöpfte Mann kurz nachher. Dieser Fall ist somit kein eigentlicher Chloroformtodesfall. — In Great Northern Hospital starb nach Mittheilung von Watson (ibid. June 17. p. 641) ein Knabe während des unter Chloroformnarkose bewirkten Verbandes eines grossen, aus einer Verbrennung hervorgegangenen Geschwüres, *wobei derselbe in die Bauchlage* gebracht werden musste. Die Respiration cessirte in diesem Falle erst 1 Minute nach der Beendigung der Inhalationen. Bei der Section fand sich das Blut sehr flüssig, der linke Herzventrikel stark contrahirt, Hyperämie der harten Hirnhaut, viel Flüssigkeit in den Hirnhöhlen, Schwellung der Luftröhrenschleimhaut, Katarrh der feinsten Bronchien, ausserdem Verwachsung des ganzen oberen Lappens der linken Lunge mit dem Rippenfell und Collapsus und Emphysem des unteren Lappens (Reste alter Entzündungen der Pleura), endlich *starke Füllung des Magens mit Speise*, — Im Royal Infirmary zu Aberdeen starb nach Mittheilung von Purrie (ibid. July 29. p. 124) ein 37j. Potator unter gleichzeitigem Stillstande von Herz und Athem im Momente des Hautschnittes bei Bruchoperation; die Section wies Lungenhyperämie und vielfache, wohl auf den Alkoholconsum zu beziehende Verfettungen nach. In diesem Falle lieferte die chemische Untersuchung von Blut und Leber kein Resultat. Das Chloroform war in diesem Falle ohne Apparat inhalirt. Ebenso in einem im London Hospital bei Amputation des Hallux vorgekommenen Todesfalle eines ebenfalls dem Trunke ergebenen Erwachsenen, der früher Chloroformnarkose gut überstanden hatte, diesmal 2 Minuten lange starke Excitation zeigte und bei Beginn der Operation zuckte; die Respiration überdauerte hier den Herzschlag. (ibid. Dec. 2. p. 641). Es braucht nicht erwähnt zu werden, dass in allen Fällen anhaltende Rettungsversuche unternommen wurden.

Ueber das *Vorkommen von Chloroformtodesfällen in den Vereinigten Staaten* hat Squibb (Med. Times and Gaz. June 17. p. 697) Berechnungen angestellt, die einige Wahrscheinlichkeit für sich haben. Das im Jahre 1870 innerhalb der Vereinigten Staaten consumirte Quantum Chloroform, welches von drei Fabriken im Lande stammt, da weder Export noch Import stattfindet, betrug 80000 Pfund, wovon etwa ein Drittel oder 26000 Pfund zur Inhalation verwendet werden mögen. Die letztere Menge würde mindestens 200000 Administrationen entsprechen. In dem fraglichen Jahre sind 17 Todesfälle = 1 : 11761 Administrationen publicirt und nimmt man an, dass die Hälfte der vorgekommenen Fälle nicht veröffentlicht ist, so würde 1 Fall auf 5882 Administrationen kommen. Das wäre denn eine doppelt so geringe Zahl wie die von Richardson für Grossbritannien ermittelte. Squibb hebt hervor, dass auch in America bis jetzt kein Fall von Chloroformtod bei Entbindungen beobachtet ist, und erwähnt bezüglich der Toleranz einzelner Individuen, dass eine Frau von 48 Jahren zur Beschwichtigung ihrer Gichtschmerzen in dem Zeitraume vom 31. März bis zum 16. December 53 Pfund, bisweilen 2 Pfund täglich, gebrauchte, obschon sie, wie er hinzufügt, höchst ökonomisch mit demselben umging.

Ammoniakeinspritzung in die Venen bei Chloroformvergiftung. — Bekanntlich hat Halford in Melbourne Ammoniakeinspritzung in die Venen als Antidot bei Vergiftung durch Schlangenbiss empfohlen. Neuerdings haben Gillbee und Neild in Australien (Med. Times and Gaz. May 27. p. 607) dies Verfahren bei einem mit 1 Unze Chloroform vergifteten Trinker, der sofort nach dem Chloroformgenusse bewusstlos wurde, angewendet. Es wurden im Ganzen 2 Drachmen Ammoniakflüssigkeit mit 2 Theilen Wasser verdünnt injicirt, mit dem Erfolge, dass der Patient wieder zum Bewusstsein kam und nach 5 Stunden aufsitzen und sprechen konnte. Der am Tage darauf erfolgte synkoptische Tod kann den Werth des Mittels nicht abschwächen. Das Gehirn fand sich bei der Section stark blutreich und roch nach Alkohol, die Leber war wie immer bei Trinkern fettig entartet.

Chronische Chloroformvergiftung. — Anstie (Practitioner Dec. p. 350) richtet die Aufmerksamkeit auf die Gefahren, welche das fortgesetzte Inhaliren von Chloroform als Beschwichtigungsmittel neuralgischer Schmerzen oder krampfhafter Affectionen mit sich bringt. Bei einem an Epilepsie leidenden Mädchen kam es in Folge des anhaltend mit Erfolg gemachten Versuches, die Anfälle durch Chloroform zu coupiren, zu wiederholten Paroxysmen von Tobsucht, welche besonders dann auftraten, wenn die Inhalationen wiederholt in kürzeren Intervallen vorgenommen waren, und welche erst schwanden, als man das Mittel gänzlich fortliess. Aehnliche maniakalische Symptome scheinen auch bei einer Rückenmarksleidenden aus derselben Ursache hervorgegangen zu sein. Als häufigste Folgen längeren Chloroformgebrauches bezeichnet Anstie Brechneigung und Schlaflosigkeit. Am schlimmsten wirkt das Mittel

nach seinen Erfahrungen bei Frauenzimmern welche an Spinalirritation mit gleichzeitig vorhandener ausgeprägter Hysterie leiden. Anstie glaubt, dass allmälig auch degenerative Processe sich durch den Chloroformgebrauch entwickeln und schreibt das Verfallen und frühzeitige Altern der Patienten, welche Chloroform längere Zeit inhaliren, zum Theil auf Rechnung des Mittels; auch macht er darauf aufmerksam, dass der habituelle Genuss der unter dem Namen Chlorie Ether bekannten Mischung von Alkohol mit 10 oder 5 % Chloroform, welche in England vielfach Hausmittel gegen nervöse Störungen ist, schädlich zu wirken vermöge.

9. Sonstige Anästhetica.

Aethylidenchlorid. — Dieses im vorigen Jahre von Liebreich und Langenbeck warm empfohlene und dem Chloroform vorgezogene neue Anästheticum, von welchem Langenbeck namentlich annahm, dass es minder gefährlich als Chloroform sei, hat, wie wir aus einer Mittheilung von Sauer (Pharm. Centralhalle 14 p. 140—142) ersehen, bereits in der Langenbeck'schen Klinik einen Todesfall zu Wege gebracht. Der Betreffende soll zwar ein zu kleines Herz gehabt haben und Sauer meint deshalb, dass der Fall eigentlich nicht gegen die Anwendung des Mittels spräche, doch darf man nicht aus dem Auge verlieren, dass man, um gerecht zu sein, bei einer solchen Anschauung auch bei den Chloroformtodesfällen diejenigen abziehen muss, wo die Section einen Herzfehler und namentlich fettige Degeneration des Herzmuskels nachwies, womit dann auch die vermeintlichen Gefahren des Chloroforms sich bedeutend verringern. Es lehrt aber dieser Fall, wie auch das Aethylidenchlorid durch vorhandene Herzaffectionen gerade so gut contraindicirt ist wie Chloroform, wofür auch eine Beobachtung von Sauer spricht, der bei einer herzkranken Dame, die er mit Aethylidenchlorid narkotisiren wollte, auffallende Veränderungen des Pulses und Collapsus eintreten sah, welche ihn den Fortgebrauch des Anästheticums unräthlich erscheinen liessen. Dass auch Refractäre gegen das Mittel existiren, beweist eine weitere Beobachtung Sauer's, wo bei einem an alkoholische Getränke gewöhntem Manne das Excitationsstadium so lange dauerte, dass auch hier die Narcose nicht zu Ende geführt werden konnte. Im Uebrigen ist Sauer von dem Aethylidenchlorid sehr eingenommen, weil die Narcose sehr ruhig und die Rückkehr zum Bewusstsein eine schnelle ist, auch Nebenwirkungen in geringerer Weise als beim Chloroform aufzutreten scheinen. Für die Anwendung des Mittels dürfte vielleicht der etwas angenehmere Geruch sprechen, der es namentlich beim Narcotisiren von Kindern leichter verwendbar machen könnte.

Methylenbichlorid. — Ein neuer Todesfall durch diesen Stoff ereignete sich in Charing Cross während der von Canton ausgeführten Amputation eines Fingers (Brit. med. Journ. Apr. 29 p. 437). Die Section lieferte keine Aufschlüsse über die Todesursache.

Homologe Reihe des Methylwasserstoffs. — Die sogenannten *Hydride* d. i. die Reihe der Kohlenwasserstoffe, deren erstes Glied das sogenannte Sumpfgas (Methylwasserstoff) bildet und deren höhere Glieder vom Amylwasserstoff an Flüssigkeiten darstellen, welche einen Bestandtheil des amerikanischen Petroleums ausmachen, hat Richardson (Med. Times and Gaz. Sept. 23 u. 30. Oct. 7) zum Gegenstande einer ausführlichen Studie gemacht. Hiernach wirken die untersten Glieder dieser Reihe *Methylwasserstoff*, *Aethylwasserstoff* und *Butylwasserstoff* als sogenannte negative Gase und führen, wenn sie in grosser Menge der inspirirten Luft beigemengt werden, zu einem höchst ruhigen Schlafe mit Anästhesie, welcher bei Zuleitung von frischer Luft äusserst rasch verschwindet. Vom Methyl- und Aethylwasserstoff sind mindestens 35 %, vom Butylwasserstoff dagegen nur 24 % zur Herbeiführung von Schlaf erforderlich; um rasche Wirkung zu erzielen, müssen der Luft von den ersten beiden Gasen etwa 70 % beigemengt werden. Dem Schlafe geht niemals Excitation voraus. Bei Methylwasserstoff erfolgt der Tod äusserst ruhig und macht Richardson darauf aufmerksam, dass der Gesichtsausdruck der durch sogenannte schlagende Wetter, deren Hauptbestandtheil bekanntlich das sogenannte Grubengas ist, Erstickten stets ein äusserst ruhiger, auf einen sanften Tod hindeutender ist. Richardson glaubt, dass die Prognose bei dieser Art der Erstickung eine äusserst günstige sei, weil das Gas, wie alle Hydride, sich nicht in Wasser oder Blut löse und deshalb äusserst leicht aus dem Körper zu entfernen sei. Thiere, welche in einer Atmosphäre von Aethylwasserstoff erstickt waren, konnten selbst 5—6 Minuten nach vollständigem Aufhören der Respiration wieder in's Leben zurückgeführt werden und erholten sich nach Einleiten künstlicher Athmung rasch und vollständig. *Butylwasserstoff* wirkt nach Richardson ziemlich analog dem Stickoxydul und ruft auch die diesem zukommenden Muskelcontractionen hervor.

In dem *Amylwasserstoff* erblickt Richardson eine Substanz, welche für den Arzt und Pharmaceuten in Zukunft eine ebenso grosse Bedeutung erlangen werde, als sie gegenwärtig Alkohol und Baumöl besitzen. Das Mittel ist in nicht völlig reinem Zustande unter dem Namen *Rhigolen* schon 1866 von Bigelow als locales Anästheticum verwerthet und bildet mit 4 Theilen Aether gemischt Richardson's *Compound anästhetic Ether*, den er für das beste locale Anästheticum, das sich besonders gut bei Operationen am Munde eigne, erklärt. Richardson benutzt den Amylwasserstoff als Solvens für Jod (1 : 20), um eine intensive Einwirkung des Jod's auf Geschwüre und schlecht eiternde Wunden zu ermöglichen. Dieselbe Lösung dient ihm zur Desinfection, indem er entweder in bewohnten Räumen, wie Krankenzimmern, damit imprägnirte Stückchen Filtrirpapier so lange umher tragen lässt, bis ein schwacher Jodgeruch sich überall zeigt, im Nothfall auch einige Stücke verbrennen lässt, oder in unbewohnten Räumen zu gründlicher Desinfection dieselbe verstäubt, worauf das betreffende Zimmer 24 Stunden geschlossen bleibt. Derartige Räume dürfen, wie wir be-

merken wollen, nicht mit einem Lichte betreten werden, da Amylwasserstoff sich äusserst leicht entzündet. Eine minder concentrirte Lösung lässt Richardson bei Halsgeschwüren und Lungencavernen in geeigneten Fällen inhaliren. Bei geeigneter Manipulation sollen 5 Gran Jod auf einmal eingeathmet werden können. Weiter benutzt Richardson den Amylwasserstoff als Lösungsmittel für Fette, um diese gleichmässig auf der Haut zu vertheilen. Derartige Lösungen von Wallrath und Olivenöl in Amylwasserstoff hat Richardson bei Verbrennung äusserst wirksam gefunden und glaubt auch, dass sie sich bei entzündlichen Hautaffectionen und vielleicht auch in der Augenheilkunde bewähren würden. Die Application ist vollständig schmerzlos und durch die Verflüchtigung des Amylwasserstoffs wird nur ein angenehm kühlendes Gefühl erzeugt. Ammoniakgas wird von Amylwasserstoff absorbirt, weshalb Richardson es für möglich hält, in Fällen, wo Ammoniak innerlich beizubringen nicht angeht, dasselbe aus einer solchen Solution inhaliren zu lassen. Dieselbe Lösung mit oder ohne Kampferzusatz empfiehlt er auch zur Conservirung naturhistorischer und pathologischer Präparate.

Besonderen Werth legt Richardson auf die Möglichkeit mittelst des Amylwasserstoffs oder *Hydramyls*, wie er die Verbindung kürzer zu nennen vorschlägt, ein allgemeines Anästheticum zu gewinnen, das ein rasches Erholen aus der Narcose zulässt und besonders für kleinere Operationen als gefahrlos sich eignet. In einer Atmosphäre mit etwa 33 % Amylwasserstoff tritt schon nach 40 Secunden bei Tauben Narcose ein, die in 2 Minuten einen so hohen Grad erreicht hat, dass es nothwendig erscheint, die Thiere in frische Luft zu bringen. Ausser einigen Muskelzuckungen zeigen Tauben keine besondern Erscheinungen und erholen sich rasch. Auf Kaninchen und Meerschweinchen wirkt Hydramyl ähnlich, doch fehlen die Muskelzuckungen ganz. Tödtet man die Thiere durch Amylwasserstoff, so tritt der Tod sehr sanft ein und bei der Section finden sich Lungen und Gehirn intact und ihr Blutgehalt normal, das Herz in beiden Hälften mit Blut gefüllt, das eine dunklere Färbung, aber keine Veränderung der Gerinnungsfähigkeit und der Blutkörperchen zeigt. Auf Frösche wirkt der Stoff langsamer, producirt aber sehr tiefe Narcose. Die Reizbarkeit der willkührlichen Muskeln bleibt lange Zeit erhalten. Bei Menschen ruft die Inhalation von 2—4 Grm. in 35 Secunden Schlaf und Anästhesie hervor, welche schon nach 2—3 Minuten schwinden und keine Nebenwirkungen zur Folge haben. In einem Falle, wo Richardson den Stoff anwendete, trat die Unempfindlichkeit eher als die vollständige Bewusstlosigkeit ein, so dass die betreffende Patientin auf Befehl den Mund öffnete. Die Erscheinung, die Richardson früher auch beim Amylen und beim Aethyläther beobachtete, scheint jedoch bei Hydramyl nicht immer vorzukommen. Das Mittel hat als allgemeines Anästheticum die Unbequemlichkeit, dass es bei warmer Temperatur zu schnell verdunstet und hat Richardson deshalb eine Mischung von 8 Theilen Hydramyl und 1 Theil

Methylenbichlorid unter dem Namen *Hydramyl-Chlor* in Anwendung gebracht, welche genau denselben Effect wie Amylwasserstoff haben soll. Dieselbe wird erhalten, wenn der zu Darstellung des Methylenbichlorids dienenden Mischung von Alkohol und Chloroform das 8fache Volum Amylwasserstoff hinzugefügt wird. Richardson hat dies Gemenge wiederholt bei Zahnextractionen verwendet und Matthews brachte es bereits in mehr als 100 Fällen in Anwendung. Nur in 2 Fällen waren Nebenerscheinungen vorhanden, nämlich einmal bei einem 12j. Mädchen Rigidität der Kiefermuskeln, welche indess leicht zu überwinden war, und ein anderes Mal bei einem 23j. Manne, welcher unmittelbar nach dem Frühstücke anästhesirt war, nach der Operation und nach Rückkehr des Bewusstseins eine Anwandlung von Schwäche, welche indess nicht in wirkliche Ohnmacht überging und nachdem auf eine Dosis Ammoniak sofortiges Erbrechen eintrat, nach 2 Minuten verschwand. Unter Richardson's Patienten befindet sich ein Kind von 4 Jahren und ein Greis von 70 Jahren, so dass das Mittel in allen Lebensaltern brauchbar erscheint. 1—2 Grm. genügen, aus einem passenden Inhalationsapparate geathmet, Narkose herbeizuführen. Auch eine Mischung von 1 Theil Hydramyl mit 2 Theile Aether hat Richardson unter dem Namen *Hydramyl-Aether* als allgemeines Anästheticum in Anwendung gezogen.

Schliesslich betrachtet Richardson den

Caprylwasserstoff oder das *Hexylen* als Anästheticum, welches nach seinen Versuchen genau wie Chloroform wirkt und namentlich ein längeres Stadium der Aufregung bedingt, doch glaubt Richardson, dass auch dieser Körper, da er sich im Blute nicht löse und da nach dem Tode die Lungen etwas anämisch und beide Herzhälften mit dunklerem Blute gefüllt sind, ganz nach Art der übrigen Hydride wirkten. Bei subcutaner Injection rufen weder Amylwasserstoff noch Caprylwasserstoff Anästhesie hervor.

Aethyl- und Methylbromür. — Diese beiden Substanzen, von denen die erstere früher von Nunneley als Anästheticum empfohlen wurde, wirken nach Richardson (Practitioner, VI, p. 337) im Gemenge mit 90—92 % atmosphärischer Luft gut anästhesirend, erzeugen keine Muskelrigidität und wirken, weil sie fast gar nicht im Blute löslich sind, nicht deprimirend auf das Herz; auch schwindet aus dem gleichen Grunde die Wirkung in kurzer Zeit. Gegen die Anwendung spricht, dass sie in einzelnen Fällen Reizung der Kehle veranlassen und gelegentlich emetisch wirken, sowie die Leichtzersetzbarkeit an der Luft, wodurch Brom frei wird, das entschieden schädlich beim Inhaliren wirken kann. Gegen das Methylbromür spricht ausserdem der Umstand, dass es bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist, indem es schon bei 13° siedet.

10. Chloralhydrat.

Physiologische Wirkung des Chloralhydrats. — Zuber (Lit.-Verzchn. No. 13) theilt in seiner These, welche hauptsächlich die

im Jahre 1870 in Strassburg gemachten Erfahrungen über die Wirkung des Chloralhydrats an Menschen zusammenstellt, einige Versuche an Thieren mit, worunter ein Experiment am Kaninchen hervorzuheben ist, in welchem das Mittel ein Sinken der Eigenwärme um 7 Grad bedingte, ohne dass das Versuchsthier zu Grunde ging. Nach medicamentösen Dosen bei Menschen, welche übrigens ziemlich hoch gegriffen waren, da man in Strassburg sogar bei Kindern 1—2 Grm., bei Frauen 4—5 Grm. und bei Männern selbst 6 Grm. und darüber verordnete, sah Zuber niemals mehr als ein Sinken um 1°. Einspritzung von Chloralhydrat in die Arterien rief Regidität der von diesen versorgten Muskeln hervor, wie sie die Injection von Chloroform und Methylenbichlorid bedingt, während sie nicht nach Aether und Amylen auftritt.

Bezüglich der Reflexthätigkeit im Chloralschlafe giebt Zuber an, dass dieselbe im Anfange entschieden herabgesetzt ist, so dass nur auf intensive Hautreize Reflexbewegungen entstehen, während diese später wie im gewöhnlichen Schlafe sich verhalten. Ein Stadium der Excitation wurde bei den 83 Patienten, welche in Strassburg das Mittel erhalten hatten, nur sehr vereinzelt beobachtet. Zuber bezeichnet dasselbe viel mehr dem durch Wein hervorgebrachten Rausche als dem Excitationsstadium bei Chloroformnarkose ähnlich. Am auffallendsten trat es bei einem Manne hervor, dem 6 Grm. Chloralhydrat gereicht waren, um unter dem Einflusse desselben eine Operation zu vollziehen; hier zeigte es sich zuerst 5 Minuten nach der Darreichung, dann trat 1stündiger tiefer Schlaf mit completer Anästhesie ein, hierauf wiederum ein Stadium der Aufregung, dem 18stündige Hypnose folgte, die selbst am folgenden Morgen noch eine starke Somnolenz hinterliess. Dieser Fall ist dadurch besonders bemerkenswerth, dass, als bei der zweiten Excitation dem Kranken zwei Schnitte in die Haut der Hand gemacht wurden, derselbe darauf durch lautes Schreien und Klagen über Schmerzen reagirte, auch auf Befragen die Stelle, wo die Operation gemacht war, mit den Fingern zeigte, nichtsdestoweniger aber am folgenden Tage sich des Vorgefallenen in keiner Weise zu erinnern wusste. Bei dem betreffenden Kranken stellte sich gleich nach dem Einnehmen starke Salivation ein.

Byasson (Compte rend. LXII. 23. p. 742) formulirt auf Grundlage in Gemeinschaft mit Follet angestellter Versuche an Fröschen, Ratten, Meerschweinchen und Hunden die folgenden Schlusssätze über die *Wirkung des Chloralhydrats*, *der Trichloressigsäure und des trichloressigsauren Natrons*: 1) Die Wirkung des Chloralhydrats auf den Thierkörper ist von der des Chloroforms verschieden. 2) Sie ist eine dieser Substanz eigenthümliche, kann aber als die Resultate der beiden Spaltungsproducte des Chlorals im Blute betrachtet werden 3) Sie ist ferner verschieden von der Action der *Trichloressigsäure* und des *trichloressigsauren Natrons*, welche sich in Chloroform und Essigsäure spalten. 4) Das im Blute aus dem Chloralhydrat abgespaltene Chloroform wird theilweise durch die Respiration, die Ameisensäure als Natriumverbin-

dung (Carbonat und Formiat) durch die Nieren eliminirt. 5) In der Wirkung des Chloralhydrats lassen sich drei Grade unterscheiden, welche sich folgendermassen characterisiren: a) schwache narkotische Wirkung und leichte Herabsetzung des sensitiven Nervensystems, bisweilen von periodischer Excitation begleitet, welche der durch gewisse Träume erzeugten sehr ähnlich ist, — *erster Grad;* b) starke narkotische Wirkung und Herabsetzung der Sensibilität; ruhiger Schlaf von wechselnder Dauer, der durch successive Dosen sehr verlängert werden kann, — *zweiter Grad:* c) anästhetische Wirkung mit vollständigem Verlust der Sensibilität und Muskelerschlaffung, worauf in den meisten Fällen der Tod folgt.

Zur Toxikologie des Chloralhydrats müssen wir in diesem Jahre eine Menge von Thatsachen registriren, welche die Gefährlichkeit dieses Stoffes sehr nachdrücklich bezeugen und es als ausgemacht erscheinen lassen, dass

1) sehr grosse Dosen Chloralhydrat den Tod herbeiführen können,
2) selbst kleine medicinale Gaben bei einzelnen Personen, sei es in Folge bestimmter Organleiden oder in Folge unbekannter Verhältnisse erhebliche Vergiftungserscheinungen zu bedingen im Stande sind,
3) der längere Gebrauch von Chloralhydrat Störungen des Nervensystems oder der Blutbeschaffenheit hervorzurufen vermag, die unter Umständen zum Tode führen, und
4) die subcutane Anwendung Schädigungen der Gesundheit nach sich ziehen kann.

Das Jahr 1871 bringt uns eine grössere Reihe von Todesfällen aus England, zu welchen Chloral theils als Medicament in unangemessenen medicinischen Dosen gebraucht, theils, wie es scheint, auch absichtlich als Gift benutzt, die Ursache wurde. An die Erwähnung eines derartigen Falles, der weiter unten genauer berichtet wird, knüpft die Redaction der Med. Times and Gaz. (Febr. 4. p. 132) Notizen über eine von Needham im Januarhefte des New York Journ. of Psycholog. Med. berichtete tödtliche Hirncongestion in Folge wiederholter Dosen von Chloralhydrat, wo eine nervöse Dame, welche alle möglichen Mittel und kurz zuvor Bromkalium erhalten, nach sechs Dosen von $^1/_2$ Drachme in einen so tiefen Schlaf verfiel, dass sie daraus nicht wieder erweckt werden konnte (bei der Section wurden die Gefässe im Gehirn ausserordentlich stark mit Blut gefüllt gefunden), und über einen Todesfall in einem Londoner Hospitale, ebenfalls nach einer Dosis Chloralhydrat, wo indessen, da eine schwere Operation an dem Kranken vollzogen war, diese offenbar in dem letalen Ausgange als betheiligt angesehen werden muss. Ebendaselbst wird einer Beobachtung in einem Englischen Provinzialhospitale gedacht, wo Zurücksinken der Zunge und Lähmung des weichen Gaumens die Folge einer zu grossen Dosis des Mittels war, das Leben indess durch sorgfältige Behandlung gerettet wurde. In derselben Zeitschrift (Apr. 1. p. 367) wird der Tod von zwei Chirurgen, deren einer an Herzfehler litt, durch zu grosse Dosen Chloralhydrat gemeldet. Auch der

Tod von Dr. Bruce in Dundee Infirmary wird auf eine zu grosse Dosis Chloral bezogen, welche derselbe wegen Schmerzhaftigkeit eines Fingers, an dem er eine vergiftete Wunde hatte, nahm (ibid. May 20. p. 550).

Der erste Sectionsbericht über eine Vergiftung mit Chloralhydrat wird von W. J. Hunt und R. W. Watkins (Brit. medic. Journ. Febr. 25) mitgetheilt. Ein an Verdauungsschwäche leidender, dem Selbstcuriren sehr zugethaner 31jähriger Geistlicher, welcher todt im Bette gefunden wurde, hatte notorisch in den letzten 10 Tagen seines Lebens 14 Drachmen Chloral genommen und davon in einzelnen Nächten solche Mengen, dass er beim Aufstehen aus dem Bette mehrmals hinfiel. Es konnte jedoch nicht ermittelt werden, wie viel am Vorabende des Todes genommen war, noch auch, ob der Kranke, wie er es sonst zu thun pflegte, gleichzeitig kohlensaures Natron ingerirt hatte. Die Section wies 54 *Stunden nach dem Tode noch kleine Fäulnisserscheinungen* nach, Herz, Lungen, Nieren, Leber u. a. Organe waren gesund, die Hirnhäute stark blutreich, serös infiltrirt, dagegen das Gehirn blass und weich, nur die Plexus choroidales hyperämisch; die Röthung, Extravasation unter der Magenschleimhaut u. s. w., welche constatirt wurden, müssen wohl auf das chronische Magenleiden bezogen werden.

Einen weiteren Todesfall in Folge von Chloralhydrat mit Section liefert Hugh Norris in der „Lancet“ (Febr. 18. p. 226) fast gleichzeitig. Derselbe betrifft eine dem Trunke ergebene 45jährige Hysterica, welche als Sedativum und Hypnoticum vom 13. October 1870 an allabendlich Chloral nahm, wovon ihr der Arzt bis zu ihrem am 12. Januar 1871 erfolgten Tode 45 Dosen verschrieben hatte, von denen jedoch keine 40 Gran überschritt, die Mehrzahl sogar nur 20—30 Grm. betrug. Inzwischen hatte sie in der Zeit, wo ihr der Arzt kein Chloral verordnete, dasselbe von einem Chemist der Nachbarschaft sich zu verschaffen gewusst, was sich namentlich herausstellte, als sie einmal 10 Unzen von Townsends Extractum Sarsaparillae verschluckt hatte, von welcher Zeit (3. Januar) der Arzt wieder selbst Chloral verordnete. Sie nahm nun aber noch einen von dem Chimist bezogenen Extratrank, so dass sie binnen 3 Tagen nicht weniger als 720 Gran (45 Grm.) und davon in den 35 Stunden vor ihrem Tode 260 Gran (über 16 Grm.) consumirte. Sie klagte in den letzten 9 Tagen ihres Lebens etwas über Uebelkeit und neuralgische Schmerzen in den Händen, war aber noch am Tage vor ihrem Tode ausgegangen u. s. w. Bei der Section fand sich, *trotzdem dass derselbe erst* 100 *Stunden nach dem Tode stattfand, noch kein Fäulnissgeruch;* das Gehirn zeigte kaum Blutpunkte, war fest und wenig Serum in den Ventrikeln, Leber und Nieren gross, Herzfleisch blass, Ventrikel leer, Vorhöfe theilweise durch dunkles, halb coagulirtes Blut ausgedehnt. Die Organe waren sämmtlich sehr fest. Chloroformgeruch nicht wahrnehmbar. Das Chloral wurde von Stoddart in Bristol in gewöhnlicher Weise (durch Destillation mit Soda aus dem Wasser-

bade, wodurch Tropfen von Chloroform erhalten wurden) im Mageninhalt und in der Leber nachgewiesen, dagegen nicht im Herzen, in der Milz und in den Nieren.

Ein eigenthümlich verlaufener Fall von Vergiftung mit Chloralhydrat wird von Browning (Brit. med. Journ. Dec. 2 p. 640) berichtet. Eine Frau nahm wegen neuralgischer Schmerzen 100 Gran Chloralhydrat, welches früher zu 20 Gran hypnotisch gewirkt hatte; es stellte sich danach Schmerz im Magen und ausserdem hochgradige Agitation ein, so dass die Patientin nur mit Mühe verhindert werden konnte, sich aus dem Fenster zu stürzen; Neigung zu Schlaf erfolgte nicht, vielmehr musste zur subcutanen Injection von Morphin geschritten werden, um Ruhe herbeizuführen. Trotz der grossen Dosis Chloralhydrat, welche, da Emetica nicht angewendet wurden und spontanes Erbrechen nicht stattgefunden zu haben scheint, ganz zur Resorption gelangt sein muss, verlief der Fall günstig.

B. W. Richardson (Med. Times and Gaz. Febr. 11 p. 169) giebt in Anknüpfung an verschiedene tödtlich verlaufene Chloralvergiftungen Bemerkungen über den Verbrauch des Chloralhydrats in England und über die Dosis toxica nd letalis, Bemerkungen, welche dem bekannten Pharmacologen geradezu abgenöthigt erscheinen, da er innerhalb 10 Tagen nicht weniger als fünfmal wegen zu starker Wirkung des Mittels consultirt wurde. Richardson bemerkt, dass, während der Gebrauch des Chloralhydrats seitens der Aerzte abgenommen habe, dasselbe vom Volke immer allgemeiner benutzt werde, so dass man jetzt geradezu sozusagen Chloraltrinker in England findet. Besonders sind es Alkoholtrinker, welche dadurch den Rausch und drohendes Delirium zu beseitigen suchen, ferner mit Neuralgien behaftete Personen, welche dadurch temporäre Erleichterung finden und endlich solche, welche viel Kummer, Aerger oder Sorgen haben und es als Nepenthes benutzen. So nur lässt es sich erklären, dass seit August 1869 in 1½ Jahren in England 5 Tons Chloral d. i. eine Menge, welche 36 Millionen schlafmachender Dosen entspricht, consumirt wurde. Als maximale medicinische Gabe, welche Gefahren bedingt, aber nicht tödlich wirkt, glaubt Richardson 120 Gran bezeichnen zu müssen, während er 180 Gran als in der Mehrzahl der Fälle positiv tödlich erklärt. (Beide Angaben sind wohl nicht ganz richtig). Was die Darreichung in getheilten Dosen angeht, so nimmt Richardson an, dass der Körper innerhalb 1 Stunde nicht mehr als 7—8 Gran zersetzen könne, wobei allerdings nach Alter, Körperconstitution und Quantität des eingeführten Chloralhydrats Verschiedenheiten obwalten, und dass es deshalb nicht zulässig erscheine, selbst in getheilten Gaben in 24 Stunden mehr als 120 Gran zu geben. Selbst beim Tetanus hält er es nicht für angezeigt, diese Grenze zu überschreiten. In Hinsicht der Frage, ob längerer Gebrauch die Gefahren des Chloralhydrats beseitige, spricht sich Richardson verneinend aus, da Chloralhydrat in dieser Beziehung einen Gegensatz zum Opium bilde, indem, obschon allerdings eine Gewöhnung

an das Mittel eintrete, doch immerhin Grenzen für die mit Sicherheit zu nehmenden Dosen bestehen bleiben, die nicht ohne Lebensgefahren überschritten werden dürfen.

Dass auch kleine Dosen Chloralhydrat, wie solche ganz gewöhnlich in der Praxis als Hypnoticum verwerthet werden, unter Umständen lebensgefährlich sein können, betont Fuller (Lancet. March. 28). Im St. Georges Hospital erhielt ein an Athembeschwerden und Hautwassersucht in Folge von Nierenaffection leidender Mann 30 Gran, also nicht volle 2 Grm., und bekam danach sofort Brennen im Magen und Oppression der Brust, sowie einige Minuten später Excitation und Delirien, worauf nach einiger Zeit ein Zustand von Collapsus folgte, welcher nur mit Schwierigkeit beseitigt werden konnte. In der Voraussetzung, dass in diesem Falle Alkalinität des Magensafts bestanden habe, wodurch die Bildung von grösseren Mengen Chloroform hervorgerufen sei, welches dann die Depression der Herzthätigkeit bedingte, gab Fuller demselben Kranken ein zweites Mal die nämliche Dosis Chloralhydrat gleichzeitig mit Säure, doch stellten sich auch dieses Mal genau dieselben Erscheinungen ein. In einem anderen Falle in der Privatpraxis erfolgte sogar auf 2 Grm. Chloralhydrat der Tod einer an Unterleibsbeschwerden leidende Hysterica, welche anfangs ebenfalls Oppression der Brust und bald darauf Delirien bekam, in einen äusserst tiefen Schlaf verfiel, aus welchem sie nicht wieder zum Bewusstsein gebracht werden konnte. Während dieses Schlafes war die Respiration mühsam und seufzend, der Pulsschlag am Handgelenk kaum zu fühlen, die Pupillen erweitert, jedoch auf starken Lichtreiz reagirend, die Hauttemperatur gesunken. Trotz der angewandten Stimulantien, welche die Vergiftete in ihrem bewusstlosen Zustande doch zu schlucken vermochte, erfolgte der Tod 10 Stunden nach Eintritt des Schlafes. Zwei andere Fälle von schwerem Collapsus, jedoch mit günstigem Ausgange, wurden von Tuke und Webb (a. a. O.) bei erwachsenen Männer beobachtet. Der Fall von Tuke betraf einen Trinker. Fuller glaubt, dass als gewöhnliche Dosis nur 15 Gran (1 Grm.) Chloralhydrat anzuwenden sei, obschon er in mehr als 100 Fällen, wo er 30—45 Gran in Anwendung brachte, niemals analoge Vergiftungserscheinungen beobachtete. Doch hebt er hervor, dass einige Male das Mittel seinen Dienst versagte und in anderen, jedoch vereinzelten Fällen Excitation oder Kopfweh hervorbrachte. In 2 Fällen, wo aus Versehen $2^1/_2$ resp. 3 Drachmen (10—12 Grm.) genommen waren, trat kein schädlicher Effect ein.

Toxische Erscheinungen nach sehr kleinen Gaben von Chloralhydrat haben auch Schossberger (Wiener med. Presse 33 p. 846) und Shaw (Philad. med. and surg. Reporter. July 8 p. 46) beobachtet. Ersterer sah bei einer 35j. Frau nach dem Einnehmen von $^1/_2$ Drachme völligen Collapsus eintreten; die Kranke fiel nach 10 Minuten sprach- und bewegungslos um, der Puls wurde schwach und unregelmässig, die Respiration aussetzend und nur durch methodisches Pressen des Abdomens gelang es in einer Stunde die-

selbe regelmässiger zu machen, doch dauerte der Zustand der Paralyse bis zum folgenden Morgen, wo die Kranke erklärte, dass sie durchaus nicht geschlafen habe, sondern nur nicht im Stande gewesen sei, zu sprechen und sich zu bewegen, während sie Alles mit ihr und um sie Vorgenommene deutlich wahrnahm. In Shaw's Falle riefen sogar 15 Gran Collapsus hervor, doch war bei dieser niedrigen Dose gewiss massgebend, dass der Patient an halbseitiger Lähmung litt und seit 24 Stunden Nichts genossen hatte.

Coles (St. Louis med. and surg. Journ. Nov. p. 469) hat beunruhigende Symptome bei Kindern schon nach 1—2 Decigramm Chloralhydrat eintreten sehen, was gegen die früheren Angaben von Bouchut, dass die Dosis für Kinder auf 1—2 Gramm zu setzen sei, stark contrastirt. Ferner giebt er an, dass zur Hervorrufung von Schlaf die grössten Dosen bei Dysmenorrhoe Hysterischer erforderlich seien, wo er z. B. in einem Falle in 24 Stunden 1 Unze mit geringem Erfolge gebrauchen sah und dass in zwei Fällen, wo er sich genöthigt sah, bei Erwachsenen grosse Dosen darzureichen, so bei einer an Dysmenorrhoe Leidenden in 4 Tagen pro die 6—8 Drachmen und bei einem Dipsomanen in 4 Tagen 1320 Gran, sich in Folge des Mittels neuralgische Schmerzen, welche in dem ersten Falle die Arme, in dem zweiten die Maxillargegend zum Sitz hatten, entwickelten, die aber allmälig von selbst verschwanden. Dass diese Symptome mit dem Chloralhydrat im Zusammenhange standen, mochte das Vorkommen derselben in dem oben erwähnten Falle von Norris wahrscheinlich machen.

Dass übrigens manchmal erhebliche Dosen von Chloralhydrat ohne besondere Erscheinungen ertragen werden, lehren 2 Fälle von Anstie (Practitioner Jan. p. 127), welche er in einer und derselben Familie zu beobachten Gelegenheit hatte. Hier erhielt zuerst die an Manie leidende Frau 120 Gran und eine kurze Zeit darauf der Mann 160—180 Gran, ohne etwas Anderes als einen sehr langen Schlaf im letzten Falle von 19 Stunden mit noch länger dauernder Neigung zum Einschlafen, so dass dem Patienten beim Gehen und beim Reiten die Augen zufielen, zu bekommen.

Kapff macht auf die Gefahren der Subcutaninjection des Chloralhydrats aufmerksam und erwähnt einen, ihm in Illenau vorgekommenen Fall, wo dies Verfahren eine phlegmonöse Entzündung des Oberarms mit nachfolgendem Steifwerden desselben zur Folge hatte; auch sah er 2 Kranke in Klingemünster, bei welchen danach brandige Entzündung, die auf die Fascien und Muskeln sich erstreckte, aufgetreten war; ferner erwähnt er nach Mittheilung von Jolly 2 Todesfälle durch inneren Gebrauch von Chloralhydrat und subcutane Anwendung von Morphin bei Kranken der psychiatrischen Klinik in Würzburg, die unter den Erscheinungen von Sopor und Lungenödem zu Grunde gingen (Würtemb. med. Correspdzbl. 32 p. 251).

Ein Beispiel von der verschiedenartigen Wirkung des Mittels bei einer und derselben Person zu verschiedenen Zeiten theilt Lindermann (Wiener med. Presse 12 p. 305) mit. Bei einer an

Eclampsia post partum Leidenden rief dasselbe Erscheinungen hervor, die L. mit Belladonnavergiftung vergleicht und gegen welche er Chloroform mit Erfolg anwandte, später erhielt die nämliche Patientin wegen Ischias dieselbe Menge in das Rectum applicirt, ohne dass danach ungewöhnliche Erscheinungen sich einstellten.

Dass der *längere Gebrauch* von Chloralhydrat schädliche Folgen haben kann, glaubt Smith (Lancet Sept. 80) aus 2 Beobachtungen schliessen zu dürfen. Bei einem 70j. Manne, welcher Chloralhydrat als schlafmachendes Mittel 4 Monate hindurch jeden Abend benutzte, trat entzündliche Infiltration der Finger mit Abschuppung und Exulceration an den Rändern der Nägel ein, welche unter Anwendung von Adstringentien heilte und eine Woche später verfiel der Patient in einen Zustand von Athemnoth mit starkem Rasselgeräusch auf der Brust und ausserordentlich schwachem Herzschlage, welcher trotz angewandter Excitantien zum Tode führte. Wenn es auch zweifelhaft ist, ob der Tod dieses alten Mannes auf Rechnung von Chloralhydrat zu setzen ist, so ist es doch auffallend, dass Smith dieselbe Affection der Finger und Nägel bei einer jungen Dame, die ebenfalls längere Zeit Chloralhydrat genommen hatte, auftreten sah, und dass dieselbe wiederum einige Zeit später in einen Zustand von Herzschwäche und Hydrops verfiel, der allerdings unter Anwendung von Digitalis geheilt wurde. Noch zwei andere Fälle von Erkrankung der Fingerspitzen nach längerem Gebrauche von Chloralhydrat sollen in Baltimore vorgekommen sein. Smith erwähnt auch 2 ebendaselbst zur Beobachtung gelangte plötzliche Todesfälle durch grosse Dosen Chloralhydrat, in denen jedoch eine genaue Angabe der Dosen und Symptome fehlt.

Das Auftreten eines *Exanthems* nach Chloralgebrauch beobachtete Husband (Lancet June 24) bei einer an Tumor uteri Leidenden. Dieselbe erhielt 8 Tage lang 20 und 2 Abende 30 Gran als Hypnoticum; der Ausschlag zeigte eine rothe Farbe und wird mit dem Exantheme verglichen, welches mitunter nach dem Genusse von Schellfisch eintreten soll; er nahm die ganze Körperoberfläche ein und war anfangs mit Fieber und grosser Irritabilität der Haut verbunden, später schuppte letztere wie bei Scharlach ab.

Auf das Verhalten der Haut unter dem Gebrauche von Chloralhydrat richtet besonders Crichton Browne (Lancet April 1 und 8) die Aufmerksamkeit. Derselbe sah im West Riding Asylum sehr häufig nach längerer Anwendung des Mittels, besonders wenn dasselbe mit Whisky verabreicht war, rothe Flecken im Gesicht, an der Stirne, am Halse und selbst auf der Brust auftreten, welche unter dem Fingerdrucke persistirten und mit einem Gefühle von Brennen, Pupillenverengung, Injection der Conjunctiva und Pulsbeschleunigung verbunden waren. In einzelnen Fällen waren sie von Schwindel und unsicheren Gange, selbst von Verwirrung der Gedanken begleitet. Dieselben traten bald nach dem Genusse des Hypnoticums ein, wichen innerhalb einer Stunde unter einem Anfalle von Niesen und Aufregung und hatten das Eigenthümliche, dass, wenn auch der Gebrauch des Mittels suspendirt wurde, sie

dennoch eine Zeitlang 8—10 Tage nach der Mahlzeit regelmässig sich aufs Neue einstellten. Browne will sie auf eine Lähmung des Sympathicus, hervorgebracht durch einen ungewöhnlichen Reiz der Magennerven, zurückführen. In einem Falle sah Br. bei febrilen Erscheinungen eine scharlachähnliche Röthe auf dem ganzen Körper eintreten, welcher 5 Stunden später der Ausbruch von Quaddeln (Urticaria) am Handgelenk, an Schultern und Beinen, sowie an anderen Stellen, wo die Patientin kratzte, folgte; unter dem Gebrauche von Pulvis Rhei comp. schwand das Nesselfieber im Laufe von 5 Stunden vollständig.

Einen ähnlichen Fall von Urticaria beobachtete auch Fisher (Brit med. Journ. April 1 p. 331) bei einer mittelgrossen Erwachsenen, bei welcher die Affection zuerst nach 25 Gran und 26 Tage darauf nach 10 Gran zum zweiten Male auftrat, ohne dass ein Diätfehler vorlag.

Von besonderem Interesse sind 2 Beobachtungen von Browne über das Auftreten von Purpura nach dem Gebrauche von Chloralhydrat, welche nicht auf den Einfluss des Alters zurückzuführen sind, da die Affection als Purpura senilis nicht in der ausserordentlichen Ausbreitung wie in den beiden beobachteten Fällen vorkommt, und da die eine der Patientinnen sich erst im 46. Lebensjahre befand, während die andere bereits allerdings im 69. stand. Bei der Letzteren, die an Tobsuchtsanfällen litt, entwickelten sich nach dem 3tägigen Gebrauche von 3 Mal täglich 20 Gran Chloralhydrat zuerst Petechien an Brust und Nacken und verbreiteten sich im Laufe weniger Tage über den ganzen Körper, bis zum 7. Tage an Intensität zunehmend, von wo ab sie zunächst an den Stellen, wo sie weniger dicht gestanden, abnahmen; vom 11. Tage an stiess sie die Haut in runden Stücken ab, auch bildete sich Decubitus, doch wurde die Kranke vollständig wieder hergestellt. Mit der Hautaffection verband sich auch ein Leiden des Mundes, insbesondere schwammige Beschaffenheit des Zahnfleisches und Bildung von Bläschen und Geschwüren auf der Zunge, ferner allgemeine Abgeschlagenheit und ein febriler Puls. Der zweite Fall verlief tödlich. Die Kranke bekam nach 19tägigem Gebrauche von 3 Mal 15 Gran zuerst rothe Flecken am Ellenbogen, die sich vergrösserten und auf den ganzen Körper ausdehnten; der Allgemeinzustand war nahezu der gleiche wie im ersten Falle und unter Zunahme der Prostration und nach wiederholten Ohnmachtsanfällen erfolgte der Tod am 7. Tage nach dem Auftreten der Purpuraflecke. Browne nimmt an, dass das Chloralhydrat gleichzeitig einen schädlichen Einfluss auf das Blut und auf die Innervation der Gefässe ausübe, und macht für erstere Wirkung geltend, dass die schwersten Typhusfälle im West Riding Asylum bei Personen vorkamen, welche längere Zeit hindurch Chloralhydrat genommen.

Schliesslich gedenkt Browne noch eines Falles, in welchem er den plötzlich eintretenden Tod auf den längeren Gebrauch von Chloralhydrat zurückführen zu müssen glaubt. Ein abwechselnd an Tobsuchtsanfällen und Melancholie leidender Mann erhielt 11

Monate hindurch jeden Abend ½ Drachme Chloralhydrat und bekam danach in auffallend hohem Grade die von Browne geschilderte Röthung des Gesichts und Halses mit Unsicherheit des Ganges, welche Erscheinungen sich trotz des fortgesetzten Gebrauchs nicht verloren, vielmehr geradezu intensiver zu werden schienen. Etwa 2 Monate vor dem Tode stellten sich eigenthümliche Anfälle ein, in denen der Patient die Finger einkniff und eigenthümliche, auf Angst und Schrecken deutende Laute ausstiess, ohne dass er einen Grund dafür anzugeben wusste. Am zweiten Tage vor dem Tode klagte er über Frösteln und Purgiren, doch verlor sich beides wieder. Der Tod erfolgte etwa 50 Minuten später nach dem Einnehmen seiner gewöhnlichen Dosis Chloralhydrat, wonach er wiederum starke Röthung des Gesichtes und eine Art von Betrunkenheit bekommen hatte, plötzlich und unerwartet. Bei der Section fand sich die Leber verfettet, die Magenschleimhaut geröthet, Lungen und Nierenpyramiden stark hyperämisch und das Herz von dunkelem Blute ausgedehnt; eine bestimmte Todesursache wurde nicht ermittelt.

Vergiftung durch Morphio-Chloral. — Ein Fall von Vergiftung durch eine Mischung von Chloralhydrat und Morphin wird von Kieser (Würtemb. Correspdzbl. 33) berichtet. Eine Melancholica verschluckte in selbstmörderischer Absicht den Rest einer Mixtur, welcher 5 Decigramm Morphium aceticum und 7 Grm. Chloralhydrat enthielt und verfiel danach anfangs in einen ruhigen Schlaf, bei welchem nur die Respiration auffallend verlangsamt war, so dass Kieser, der von dem Geschehenen nichts wusste, in Erinnerung an eine frühere von ihm gemachte Beobachtung, wonach ein Kranker, welcher aus Versehen die dreifache Dosis Chloralhydrat genommen hatte, in einen 24stündigen sanften, aber nicht abnormen Schlaf verfallen war, keinerlei Besorgnisse hegte. Doch änderte sich schon nach 2 Stunden der Schlaf in vollständigen Sopor mit stark verengter, gegen Lichtreiz empfindlicher Pupille um, die Respiration wurde noch stärker verlangsamt und gleichzeitig unregelmässig bei Beschleunigung des Pulses und kühler Haut; die Sensibilität erschien vollständig erloschen, da Bürsten der Fusssohlen keine Reflexbewegung veranlasste. Electrische Reizung des Phrenicus, die eine halbe Stunde lang fortgesetzt wurde, bewirkte zwar, dass die Respiration sich hob und die Kranke insofern zum Bewusstsein gelangte, als sie auf laute Aufforderungen sich aufrichtete und einige Löffel Kaffee schluckte, doch verfiel sie danach sofort wieder in Schlaf und sehr bald stellte sich der nämliche Zustand wieder her, welcher weder durch erneutes Electrisiren noch durch subcutane Injection von Moschus beseitigt werden konnte. Dagegen trat auffallende Besserung ein, nachdem den Kranken mittelst einer Schlundfonde eine Quantität Glühwein und Kampherjulep beigebracht worden war und gelang es durch Wiederholung dieser Medication die Patientin nach 12stündigem Schlafe soweit wiederherzustellen, dass sie ihre Umgebung erkannte. Nach einer ruhigen Nacht waren 24 Stunden nach der Vergiftung die Symptome soweit gewichen, dass nur noch etwas Schlafsucht

bestand und beim Oeffnen der Augenlider dieselben immer wieder zurücksanken; doch verloren sich auch diese Symptome sowie Pelzigsein der Arme vollständig. Während der ersten 18 Stunden erfolgte weder Diurese noch Defaecation. Merkwürdig ist der Ausgang dieses Falles, indem am 3. Tage nach der Vergiftung sich plötzlich Tetanus entwickelte, der in 24 Stunden zum Tode führte. Kieser hebt mit Recht hervor, dass derselbe nicht direct Folge der Chloralvergiftung sei, sondern da schon früher ähnliche vorübergehende tonische Krämpfe bei der Kranken beobachtet wurden, mit einem Gehirnleiden in Zusammenhang stand, das vielleicht durch die Chloralvergiftung und die angewandten Stimulantien eine Verschlimmerung erfuhr.

11. Metachloral.

Das *Metachloral* oder *unlösliche Chloral*, die beim Aufbewahren entstehende Modification des Chlorals, wirkt nach B. W. Richardson (Medic. Times and Gaz. Apr. 8. p. 412) auf Thiere schwach narkotisch, nach Richardson's Ansicht, weil es sich langsamer als Chloral in Chloroform und Ameisensäure spaltet, nach unserer Ansicht, weil es vermöge seiner Schwerlöslichkeit nur langsam resorbirt wird.

12. Bromalhydrat.

Richardson (Med. Times and Gaz. Apr. 3. p 412) erklärt das Bromalhydrat für weit stärker krampferregend als das Chloralhydrat, dem es therapeutisch nicht zu substituiren sei.

13. Jodal.

Diese dem Chloral analoge Verbindung hat P. Guyot (Journ. de Chimie méd. Dec. p. 570) bei Kaninchen und Katzen versucht und scheint dieselbe danach in ihrer Wirkung sich dem Chloral zu nähern. In kleinen Dosen unter einem Grm. verursacht sie etwas Steigerung der Sensibilität, grössere Gaben bedingen Schlaf und vollkommene Anästhesie. Der Schlaf ist im Allgemeinen ruhig und kann 18 Stunden dauern, bei nicht allzu hohen Gaben tritt complete Wiederherstellung ein, selbst wenn das Thier vollständig anästhetisch gewesen ist. Katzen scheinen stärker dadurch afficirt zu werden als Kaninchen und gehen meistens schon durch 2,5 Grm. zn Grunde, während ausgewachsene Kaninchen erst nach 3—4 Grm. sterben. Junge Kaninchen können schon 1,5 Grm. erliegen. Ueber die Art der Wirkung des Jodals im Organismus verheisst Guyot weitere Aufschlüsse.

14. Crotonchloral.

Ueber diesen auf S. 434 des vorigjährigen Berichtes erwähnten Körper giebt Liebreich (Ber. der Naturforscherversammlung

zu Rostock p. 60) an, dass dieser bei Behandeln mit Alkalien unter Austritt von Salzsäure in Dichlorallylen und Ameisensäure zerfallende Körper nicht dem Chloral analog wirkt, indem er bei Thieren zuerst starke Anästhesie des Kopfes bei erhaltener Sensibilität an andren Körpertheilen bedingt, im zweiten Stadium seiner Action die Reflexerregbarkeit bei intacter Puls- und Respirationsfrequenz vernichtet und schliesslich durch Lähmung der Medulla oblongata tödtet. Electrischer Reiz des centralen Vagusendes ruft bei den vergifteten und künstlich respirirenden Thieren keine Contraction des Zwerehfells hervor, wohl aber Reizung des Phrenicus, woraus Liebreich auf die Lähmung des verlängerten Markes als Todesursache schliesst. Artificielle Athmung kann lebenserhaltend wirken, und kehrt die electrische Reizbarkeit des centralen Vagusendes nach Wiederauftreten selbstständiger Respiration wieder. Liebreich glaubt nun, dass der Stoff nicht als solcher wirke, sondern durch seinen Uebergang in Dichlorallylen, das dem Aethylidenchlorid analog wirke. Bei grossen Dosen soll er dagegen als Trichlorverbindung und nach Art des Trichloraldehyds auf das Herz lähmend wirken. Liebreich hat das Crotonchloral auch bei Menschen benutzt und gefunden, dass es eine Anästhesie des Trigeminus zu veranlassen im Stande ist, während die Sensibilität am Rumpfe erhalten bleibt; Puls und Respiratiou bleiben dabei unverändert. Dasselbe Resultat soll auch bei Geisteskranken erhalten sein. Inwieweit der Satz gerechtfertigt ist, dass man im Crotonchloral ein Mittel habe, das Gehirn in eine tiefe Narkose zu bringen, ohne die Thätigkeit des übrigen Organismus herunterzustimmen, während das Chloral eine entsprechend tiefe Narkose des Gehirns, von einer allgemeinen Anästhesie und gefahrdrohender Herabsetzung der Herzthätigkeit begleitet, hervorrufe, bleibt abzuwarten.

15. Oxalsäure.

Ein recht interessanter Beitrag zur Oxalsäurevergiftung wird uns von James C. White aus Boston (Boston med. and surg. Journ. V. 4. p. 54) geliefert. Derselbe betrifft einen wahrscheinlich durch oxalsäurehaltige Limonade herbeigeführten Todesfall einer an Fractura colli femoris leidenden Frau, wo die Symptome bei Lebzeiten in Hitze im Epigastrium, Nausea, wiederholtem Erbrechen mit nachfolgendem Collaps bis zum Eintritte des Todes am 3. Tage bestanden und post mortem auffallend sehwarze Färbung des Oesophagus, bis in die Muscularis sich erstreckend, und einzelner Stellen des Magens, neben hellrother Färbung des Blutes gefunden wurde. Ausser dem von White gelieferten Nachweise, dass diese Erscheinungen auch in andren Fällen von Oxalismus beobachtet wurden, spricht für die Diagnose die Auffindung von geringen Mengen einer löslichen Oxalsäureverbindung in Rückständen des Erbrochenen auf Bett- und Handtüchern, die von der Vergifteten am 2. und 3. Tage gebraucht waren, während in den

ersten Wegen keine Oxalsäure chemisch nachweisbar war. Was das interessante Phänomen der Schwarzfärbung der Magen- und Speiseröhrewandungen anlangt, so bringt für dessen Vorkommen White nicht allein aus der Englischen Literatur einige Fälle bei, sondern er hat sich auch experimentell davon überzeugt, dass, wenn in frisch aus Cadavern genommenen Mägen uud Speiseröhren Oxalsäurelösung hineingebracht wird, sich schon bis zum folgenden Tage eine solche Schwarzfärbung ausbilden kann, wobei die tiefern Häute besonders betroffen sind, während die Schleimhaut selbst weiss bleibt. Auch bei einem mit Oxalsäure vergifteten jungen Hunde fand sich dies Phänomen. Ein von J. S. Stewart (Glasgow med. Journ. Nov. p. 120) mitgetheilter Fall von Selbstvergiftung mit 16,5 Grm. Oxalsäure verlief in etwa 36 Stunden tödtlich; die Symptome weichen von den gewöhnlich beobachteten nicht ab. Die bei der Section gefundene Entartung von Leber und Nieren scheint älteren Datums gewesen zu sein. In einem Falle von Goodfellow (Brit. med. Journ. May 20. p. 537), wo ein Theelöffel voll Oxalsäure statt Natron bicarbonicum genommen war, erfolgte bei antidotreizlicher Behandlung mit Mixtura Cretae im Middlesex Hospital Genesung von den übrigens ganz unbedeutenden örtlichen und entfernten Symptomen.

16. Cyanverbindungen.

Aus der diesjährigen Casuistik der Blausäurevergiftungen ist ein in Med. Times and Gaz. Febr. 15. p. 192 erwähnter Fall merkwürdig dadurch, dass die Vergiftung angeblich in der Weise zu Stande kam, dass der an Husten leidende Verstorbene Blausäure und Ammoniak in Selterswasser zu nehmen pflegte und dabei zu viel Blausäure nahm, wonach, da unmöglich ein Arzt eine solche gefährliche Procedur angerathen haben kann, es doch trotz der neueren Gesetzgebung über Giftverkauf noch immer möglich sein muss, in England Blausäure ohne ärztliche Verordnung zu bekommen.

Nachweis der Blausäure. — Von Almén (Upsala Läkareför. Förhandl. 1871. VI. 5. p. 383) sind ausführliche Studien über die Ermittelung der Blausäure in gerichtlich-chemischen Fällen veröffentlicht worden. Der Verf. ist der Meinung, dass bei der Vorprüfung auf die Geruchsprobe sehr wenig Gewicht zu legen sei, da der Geruch der Blausäure durch den Leichengeruch oder andere Gerüche verdeckt werden könne. Dagegen empfiehlt er für die Voruntersuchung aufs Eindringlichste die eben so empfindliche als leicht ausführbare Guajac-Kupfersulfatprobe Schönbein's mit den von Eckmann (man vergl. dies. Jahresber. f. 1869. p. 492) angegebenen Modificationen. Obgleich diese Probe für sich allein keine volle Beweiskraft im positiven Sinne besitzt, da ausser Blausäure noch mancherlei andere Stoffe die Bläuung des Guajac-Kupfersulfatpapiers veranlassen (man vergl. hierüber dies. Jahresb. f. 1870. p. 571 u. 572), so lässt sich doch aus dem Ausbleiben

der Reaction bei ihrer ausserordentlichen Empfindlichkeit mit grosser Sicherheit auf das Nichtvorhandensein von Blausäure schliessen. Fällt die Probe bejahend aus, so muss zur Isolirung der Säure geschritten werden, die am besten durch Destillation im Chlorcalcium-, Salpeter- oder Paraffinbade bemerkt wird. Durch einen Luftstrom allein lässt sich bei *gewöhnlicher Temperatur* die Blausäure nur sehr langsam und niemals vollständig aus den organischen Gemengen entfernen. Dieses Verfahren wird man daher nur dann einzuschlagen haben, wenn die Anwesenheit von Ferro- oder Ferridcyanverbindungen vermuthet werden kann. Hier bleibt es aber auch der einzige Weg, sich vor einer Entwicklung von Blausäure aus diesen Verbindungen zu schützen, da bei erhöhter Temperatur auch die schwächsten Säuren daraus Blausäure frei machen. Sind die genannten Verbindungen aber nicht im Untersuchungsobject zu vermuthen, so führt die Destillation rascher und sicherer zum Ziel. Eine Destillation aus dem Wasserbade oder gar bei noch niederer Temperatur ist jedoch nicht zu empfehlen, da auf diese Weise selbst in mehreren Stunden nur wenige Cubiccentimeter Destillat erhalten werden, welche, auch wenn nur sehr wenig Blausäure vorhanden ist, diese keineswegs vollständig enthalten. Man destillirt also in der vorhin angegebenen Weise und fängt das Destillat in gesonderten Fractionen von je drei Cubiccentimetern auf. Selbst wenn die gesammte Menge der vorhandenen Blausäure nur einen kleinen Bruchtheil eines Grans ausmacht, pflegt die 5te, ja selbst die 9te Fraction noch Spuren davon zu enthalten.

Unter den *Blausäurereactionen* hält Almén die *Rhodaneisenprobe* für die empfindlichste, vorausgesetzt, dass sie richtig ausgeführt wird. Er macht darauf aufmerksam, dass Rhodanammonium selbst bei der Temperatur des Wasserbades sich verflüchtigt, dass daher kleine Mengen von Blausäure ganz übersehen werden können, wenn das Eindampfen des blausäurehaltigen Destillats mit Schwefelammonium bei zu hoher Temperatur bis zur Trockne fortgesetzt wird. Andrerseits kann, wenn das Eindunsten sehr langsam vor sich geht oder nicht weit genug fortgesetzt wird, eine Täuschung daraus entstehen, dass das noch vorhandene oder an der Luft in unterschwefligsaures Salz verwandelte Schwefelammonium, indem es beim Ansäuren zum Auftreten von Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure Veranlassung giebt, eine Reduction des Eisenchlorids zu Eisenchlorür herbeiführt. Anstatt der rothen tritt dann eine rasch vorübergehende violette oder braunrothe Färbung ein, wenn nicht ein Ueberschuss von Eisenchlorid zugesetzt wird. Um beiden Uebelständen zu entgehen, verfährt man daher am besten in der Weise, dass man das blausäurehaltige Destillat vor dem Zusatz des Schwefelammoniums mit einem Tropfen schwacher Natronlauge versetzt und nun rasch auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. So entsteht Rhodannatrium, das sich bei der Temperatur des Wasserbades nicht verflüchtigt. Man löst den Rückstand in wenig Wasser, säuert mit 1—2 Tropfen Salzsäure

an und fügt nach einigen Minuten das Eisenchlorid hinzu; zeigt sich dabei violette Färbung oder verschwindet das entstehende Roth rasch, so setzt man mehr Eisenchlorid zu, worauf die rothe Färbung deutlich und dauernd hervortritt.

Die auf der Bildung von *Berlinerblau beruhende Blausäure-reaction* wird nach Almén am besten in folgender Weise ausgeführt: Man versetzt etwa 2 Cub.-Cent. des zu prüfenden Destillats mit 1—2 Tropfen einer etwas oxydirten oder mit wenig Eisenchlorid vermischten Eisenvitriollösung, fügt 2—3 Tropfen schwacher Natronlauge hinzu, schüttelt und setzt nach etwa 5 Minuten tropfenweise so viel Salzsäure zu, dass die ausgeschiedenen Oxyde des Eisens sich lösen. Bei Anwesenheit von Blausäure ist die Mischung je nach der Menge der letzteren grün oder blau; ein Präcipitat von Berlinerblau bildet sich oft erst nach 1—2 Tagen. Zu beachten ist bei Ausführung der Reaction, dass durch zu viel Natronlauge die Deutlichkeit derselben sehr beeinträchtigt wird. Erhitzen der Mischung zum Kochen ist nach Almén ohne Einfluss.

Nach Almén steht die Berlinerblaureaction, obgleich sehr empfindlich, doch in Hinsicht der Empfindlichkeit der Rhodaneisenprobe nach. Während mit Hülfe der letzteren noch $^1/_{5000}$ Gran Cyanwasserstoff sicher erkannt werden kann, gab erstere bei $^1/_{2500}$ Gran zwar noch grünblaue Färbung der Flüssigkeit, aber ein Präcipitat konnte erst bei Anwendung grösserer Mengen Blausäure in 1—2 Tagen erhalten werden.

Weit weniger empfindlich als die genannten Reactionen erwies sich die *Pikrinsäureprobe*, die bekanntlich darin besteht, dass beim Erwärmen von wässriger Blausäure mit etwas Aetzkali und einigen Tropfen einer wässrigen Lösung von Pikrinsäure auf 50—60° eine blutrothe Färbung eintritt. Die Probe versagte bei $^1/_{1000}$ Gran Blausäure. Sie ist ausserdem unsicher, da auch andere reducirende Stoffe, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Zucker u. s. w., dieselbe Färbung bei gleicher Behandlung hervorbringen, ja sogar destillirtes Wasser allein beim Erwärmen mit Kali und Pikrinsäure sich nach einiger Zeit etwas roth färbt.

Zuverlässiger und auch empfindlicher ist die auf der *Bildung von Kupfercyanür* beruhende Probe von Lassaigne, welche am besten gelingt, wenn man dabei nur wenig Mutterlauge in Anwendung bringt und nicht erwärmt. Sie giebt mit $^1/_{1000}$ Gran Blausäure noch ein positives Resultat.

17. Carbolsäure.

An die bereits im vorigen Jahrgange p. 575 mitgetheilten Schlusssätze aus einer grösseren Studie von Th. Husemann und J. Ummethun über die toxischen Wirkungen der Carbolsäure schliessen sich die folgenden aus der Fortsetzung des von Th. Husemann veröffentlichten Aufsatze in der Deutschen Klinik (3. 32—37. 39. 40. 42. 45) entnommen, an:

1. Bei Fröschen bestehen die Symptome der Carbolsäurevergiftung besonders in allgemeiner Parese und Paralyse, in Verminderung der Sensibilität, im Sinken der Respirations- und Herzthätigkeit. Den Lähmungserscheinungen gehen als prodromale Symptome Unruhe und manchmal Hyperästhesie, dagegen Krämpfe tonischer und klonischer Art nur ausnahmsweise vorher und bilden letztere keinen wesentlichen Bestandtheil des Vergiftungsbildes bei diesen Thieren.

2. Vermehrung der Hautsecretion bei Fröschen ist nicht Folge der Carbolsäurevergiftung.

3. Bei Vögeln und Säugethieren sind das hervorstechendste Symptome der Carbolsäurevergiftung äusserst heftige klonische Krämpfe sämmtlicher willkürlicher Muskeln, auf welche im Falle tödtlichen Ausganges ein Zustand von Paralyse und Collapsus folgt; neben den Krämpfen wird constant Herabsetzung der Sensibilität und Sinken der Temperatur, meist auch frühzeitig Dyspnoe beobachtet. Constant ist auch starke Vermehrung der Thränen- und Speichelsecretion.

4. Auch in Fällen, wo der Tod nicht sofort eintritt und die Thiere aus den Krämpfen sich wieder erholt zu haben scheinen, kann nachträglich der Ausgang bisweilen ein ungünstiger sein, und es erfolgt in einigen Tagen letaler Ausgang, den in den meisten Fällen offenbar die örtliche Läsion der Magen- und Darmschleimhaut verschuldet. Es ist nicht erlaubt, diese Ausgänge auf die Entwicklung von Pneumonie zu beziehen, welche nur accidentiell vorzukommen scheint.

5. In der Reconvalescenz der Thiere kann sehr heftige Entzündung der Horn- und Bindehaut auftreten.

6. Albuminurie kommt bei Carbolismus acutus der Säugethiere in keiner Weise constant vor.

7. Das Vergiftungsbild beim Menschen weicht von dem bei Vögeln und Säugethieren beobachteten nach der bisherigen Wahrnehmung durch das Fehlen der Convulsionen ab, für welche eigenthümliche Erscheinung sich in äusseren Verhältnissen des incorporirten Giftes und dessen Darreichung (Application in colossaler Dose und concentrirter Form, unreines Präparat u. s. w.) keine genügenden Erklärungsgründe finden lässt.

8. Dagegen ist der anatomische Befund bei Menschen und Thieren gleich und characterisirt sich, von den örtlichen Läsionen abgesehen, durch die sehr dunkle Farbe und auffallende Flüssigkeit des Blutes, sowie durch ungleichmässige Vertheilung desselben, wodurch besonders in der Schädelhöhle und in Leber und Milz am häufigsten Hyperämien vorkommen.

9. Fettige Degeneration der Leber oder anderer Organe ist keine constante oder characteristische Erscheinung beim Carbolismus acutus oder bei protrahirtem Verlaufe desselben.

10. Die Diagnose einer Carbolsäurevergiftung beim Menschen kann durch den eigenthümlichen Geruch, der sich vom Munde des Vergifteten aus verbreitet, wenn das Gift innerlich genommen

wurde, sicher gestellt werden, wie der gleiche Geruch des Mageninhaltes bei der Section ebenfalls in diagnostischer Beziehung von Wichtigkeit werden kann.

11. Nur in seltenen Ausnahmefällen wird bei acutem Carbolismus dunkle Färbung des Urins und eine solche Beschaffenheit desselben, wie sie nach Theereinreibungen oder nach externer Carbolsäure-Application wahrscheinlich durch den Uebergang von Oxydationsproducten der Carbolsäure bisweilen resultirt, zur Sicherung der Diagnose Verwendung finden können, zumal da meistens die Urinsecretion unterdrückt ist.

Ueber die physiologische Wirkung und Elimination der Carbolsäure finden sich die folgenden Sätze aufgestellt und durch Experimente oder Erfahrungen begründet:

1. Die Carbolsäure übt ihre entfernte Wirkung wie alle anderen Gifte nach Aufnahme in das Blut aus; die von Neumann behauptete Wirkung durch die Nerven existirt nicht.

2. Die entfernten toxischen Wirkungen lassen sich nicht durch eine Wirkung auf das Blut erklären, das nur solche Veränderungen darbietet, wie sie bei dem Tode durch Asphyxie überhaupt vorkommen.

3. Als die vorzugsweise betroffenen Theile erscheinen die Nervencentra und insbesondere die verschiedenen Abtheilungen des Hirns (Grosshirn, Kleinhirn, Medulla oblongata), während die peripherischen Nerven nicht direct und die Medulla spinalis nur in untergeordneter Weise afficirt werden.

4. Daneben lässt sich eine directe Wirkung auf das Herz nicht verkennen, obschon der Tod auch bei sehr grossen Dosen nicht durch Herzlähmung, sondern durch Sistiren der Respiration zu erfolgen scheint.

5. Die Ansicht Hoffmann's, es finde eine fast totale Destruction der resorbirten Carbolsäure statt, findet in den von ihm vorgebrachten Belegen und Versuchen keine ausreichende Stütze; vielmehr scheint eine partielle Elimination durch die Nieren nicht bestritten werden zu können.

Von besonderem Interesse ist der auf die *antidotarische Behandlung* der Carbolsäurevergiftung bezügliche Abschnitt, indem die Studien, wie es scheint, zu einem sehr brauchbaren Gegengifte, als welches sich der *Zuckerkalk* erwies, führten, durch dessen Anwendung in concentrirter Lösung und im Ueberschusse Kaninchen gerettet wurden, welche selbst das Drei- und Vierfache der sonst für ein solches Thier tödtlichen Gabe Carbolsäure (0,35 Grm. pr. Kilogramm) erhalten hatten, wenn das Antidot gleichzeitig oder kurze Zeit nachher applicirt wurde. Th Husemann, welcher über diesen Abschnitt eine besondere Abhandlung im N. Jahrb. für Pharm. Bd. XXXVI. p. 129 veröffentlicht hat, in welchem er auch die bisher beobachteten Carbolsäurevergiftungen beim Menschen zusammenstellt, weist dabei darauf hin, dass der Zuckerkalk bei Säurevergiftungen überhaupt dem meistens empfohlenen Kalkwasser vorzuziehen sei, da dieses so wenig Kalk enthalte,

dass die zur Bindung der Säure erforderliche Menge bei Oxalsäurevergiftungen z. B. oft 20 Pfund betrage, welche Menge gar nicht zur Anwendung gebracht werden könne. Calcaria carbonica praecipitata wirkte nicht völlig so gut antidotarisch bei Carbolsäurevergiftung wie der Zuckerkalk, von welchem annähernd gleiche Mengen Säure gebunden werden. Ganz schlechte Resultate ergab das von Calvert empfohlene Baumöl, das nicht einmal die localen Symptome beseitigte und auf die Krämpfe gar keine Wirkung hatte, auch den Tod nicht im Mindesten verzögerte. Glycerin lieferte kein besseres Resultat. Was die Wirkung des Curare anlangt, so heben sehr grosse Mengen die Carbolsäure-Krämpfe auf, setzen aber an deren Stelle eine Lähmung, welche auf die Respirationsmuskeln übergreift und ihrerseits den Erstickungstod herbeiführt, der rascher als bei der spontan verlaufenen Carbolsäurevergiftung eintritt. Kleine Gaben Curare haben auf die Krämpfe keinen Einfluss, begünstigen aber auch keineswegs den Ausgang in Genesung.

Ueber die auf den Zuckerkalk bezüglichen antidotarischen Versuche mag das von Th. Husemann gegebene Resumé hier Platz finden:

1) Es ist keines der Versuchsthiere gestorben, obschon dieselben sämmtlich so viel Carbolsäure erhielten, als bei nicht antidotarischer Behandlung zwei, drei oder selbst vier Thiere getödtet haben würden.
2) In der Hälfte der Fälle ist es gelungen, durch frühzeitige Anwendung des Antidots in grossem Ueberschusse das Eintreten der für die Carbolsäurevergiftung charakteristischen Convulsionen zu verhindern, so dass die Intoxicationserscheinungen sich auf ein leichtes Zittern und ruhiges Liegen des Thieres auf dem Bauche beschränkten.
3) Bei den Thieren, welche trotz des Antidots die Carbolsäurekrämpfe bekamen, verloren sich die Erscheinungen nicht erheblich früher wie bei Darreichung von grossen, aber nicht letalen, toxischen Gaben bei gleichen Thieren.
4) Bei Anwendung von 100 Grm. concentrirter Kalksaccharatlösung (als Antidot gegen 2 Grm. Carbolsäure gebraucht) schien das Thier, bei welchem die Symptome des Carbolismus nicht eintraten, nach der mehrere Stunden lang eingenommenen Bauchlage und Apathie zu urtheilen, an Schmerzen im Magen u. s. w. zu leiden.
5) Die antidotarische Wirkung ist bei diesen Versuchen um so manifester, als kein andres Mittel neben dem Zuckerkalk in Anwendung kam und die Kaninchen selbstverständlich nicht erbrechen.

Schliesslich macht Th. Husemann noch darauf aufmerksam, dass man bei Carbolsäurevergiftung nur nach vorheriger Bindung der Säure ein Brechmittel verabreichen darf, weil sonst leicht ein Theil der letzteren in die Luftwege geräth und Erstickung herbeiführt.

Casuistik der Carbolsäurevergiftung. — Die Vergiftungsfälle, zu denen die Carbolsäure Veranlassung gab, überragen in diesem Jahre bedeutend die Zahl der in den früheren Jahren beobachteten. Wir finden solche in den meisten diesjährigen Heften des Pharmaceutical Journal erwähnt. Höchst wahrscheinlich gehört zur Carbolsäurevergiftung die schon in der ersten Nummer dieses Jahres (Jan. 7 p. 547) erwähnte Intoxication durch ein desinficirendes Mittel, wonach eine Frau bei dem Besuche einer pockenkranken Familie in Winchmore Hill statt eines Glases Rum, das man ihr offerirte, eine ihr sehr brennend schmeckende Substanz erhielt, was, obschon sie davon nur eine geringe Menge trank, Erkrankung und Tod in einigen Stunden zur Folge hatte, wie auch die Schwester der Erkrankten, welche etwas von dem betreffenden Mittel mit Wasser verdünnt trank, danach erstlich krank wurde. In der Nummer vom 25. Febr. p. 695 findet sich ein Todtenschaubericht über einen 40j. Mann in Liverpool, der an geistiger Verwirrung gelitten zu haben scheint; derselbe verschluckte eine Mischung von Carbolsäure, Glycerin und Wasser (wie viel ist nicht angegeben), fiel danach zu Boden und starb, ehe ärztliche Hülfe herbeigeschafft werden konnte. Im Märzheft (March. 7 p. 715) begegnet uns zunächst ein zweiter, mit dem Tode geendigter Fall aus Liverpool, wobei ein Polizeiaufseher statt Bier Carbolsäure trank, indem er sich im Gefässe vergriff, bald danach bewusstlos wurde und im Royal Infirmary in 5 Stunden starb. Dann findet sich p. 778 (March. 23) ein Selbstmordsversuch aus London, wo ein 50j. Frauenzimmer eine unbestimmte Menge Carbolsäure genommen hatte und danach in einem Zustande von Bewusstlosigkeit gefunden war; letzterer scheint indessen nicht lange gedauert zu haben, da sie, ins Westminster Hospital gebracht, Mittheilungen über ihre That machen konnte; auch waren die localen Symptome, Excoriationen im Munde, Schlunde und Pharynx nach Aussage des behandelnden Arztes, F. Wallace, die Haupterscheinungen, indem in Folge von Irritation der Schleimhaut Verschluss der Stimmritze drohte. In der Nummer vom 29. April p. 874 wird nach einer Mittheilung von W. E. Jeffreys und J. Hainworth in Med. Times and Gaz. Apr. 15 p. 423 ein weiterer Selbstmordsfall mitgetheilt, bei welchem nur 1½ Theelöffel voll concentrirter Carbolsäure genommen zu sein scheinen. Der Patient, ein früherer Insasse des Bethlem Hospitals, wurde in bewusstlosem Zustande mit röchelnder Respiration angetroffen und starb 50 Minuten nach dem Genusse der Säure, von welcher sich noch eine Parthie in seinen Taschen fand. Bei der Section fanden sich alle Theile, über welche das Gift geflossen war, weiss und indurirt, während im Magen das Epithel runzlig und in kleinen Partikeln abgelöst war. Der Mageninhalt roch nach Carbolsäure und gab die Fichtenspanreaction; auch die Leber bot Geruch nach Carbolsäure, die Nieren einen solchen von Urin und Carbolsäure dar.

Eine höchst beklagenswerthe zufällige Vergiftung mehrerer Personen mit Carbolsäure geschah im Manchester Workhouse zu

Crumpsall, indem dadurch der Tod von drei kleinen Mädchen herbeigeführt wurde. Die Veranlassung zu deren Vergiftung gab der Umstand, dass das die zur Desinfection bestimmte Carbolsäure enthaltende Gefäss auf einem Brette mit verschiedenen gleich aussehenden Gefässen, welche Mixturen gegen Husten, Eisenchlorid u. s. w. enthielten, standen. Jedes der Mädchen erhielt etwas über einen Theelöffel voll. Ueber Symptome, Zeitdauer u. s. w. ist nichts bemerkt; der Magen fand sich bei der Section sehr entzündet und der Inhalt roch nach Carbolsäure. Auch eine Wärterin im Workhouse erhielt eine geringe Menge der Carbolsäure und erkrankte danach nicht unerheblich; leider ist auch hier über die Symptome nichts Näheres angegeben. An diese in der Nummer vom 6. May p. 895 referirte Vergiftung schliesst sich p. 935 (May 20) schon wiederum ein weiterer, aus Jamaica nach einer Mittheilung von Dr. Gerrard in der Lancet referirter Fall. Ein Matrose erwischte in der Capitänskajüte statt einer Rumflasche eine solche mit Carbolsäure und wurde bald darauf in Coma, mit verengten Pupillen, stertoröser Respiration, Schaum vor dem Munde und eigenthümlicher livider Färbung an Lippen, Augen und Ohren, nach Carbolsäure riechend angetroffen. Der Tod scheint in 3/4 Stunden erfolgt zu sein.

Dr. Alex Ogston in Aberdeen (Brit. med. Journ. Febr. 4 p. 116) macht Mittheilungen über einen Fall von Vergiftung durch sehr dunkle, rohe, starkriechende und ölige Carbolsäure, der hinsichtlich des Leichenbefundes eine Abweichung von dem des Carbolismus zeigt, als das Blut überall fast coagulirt war. Aus einer mit einer Carbolsäure von der angegebenen Beschaffenheit gefüllten Flasche trank ein 47jähriger Mann etwa 1—2 Unzen, wonach er bald, jedoch erst nachdem er in eine Apotheke gegangen war, bewusstlos hinfiel. Bei Lebzeiten wurde starke stertoröse Respiration, anfangs bei ziemlich gleich bleibender Circulation und Temperatur, später bei beschleunigtem Pulse und gesunkener Eigenwärme, völliger Verlust der Motilität, so dass Patient erst einige Stunden später leichte Bewegungen der Augenlider, Schultern u. s. w. machte, und starke Contraction der Pupille bemerkt. Nach 5 Stunden kam Patient wieder etwas zu Besinnung, doch kehrte bis zu dem nach 13 1/2 Stunden erfolgten Tode das Bewusstsein vollständig niemals wieder. Die Section, 32 Stunden nach dem Tode, zeigte das Vorhandensein von Todtenstarre, keine Pupillenverengung, wässrigen Schaum und gelbliche, nach Carbolsäure riechende Flüssigkeit in Nase und Mund, Hyperämie der harten Hirnhaut und Spinnwebenhaut, wo das Blut nach Carbolsäure roch, Serum von gleichem Geruche im Subarachnoidealraume und in den Hirnventrikeln, röthliche Färbung der grauen Substanz, starke Hyperämie an der Unterfläche der Varolsbrücke und des verlängertem Marks, weisse Färbung der Schleimhaut im Munde, Schlunde und in der Speiseröhre, bräunlichem, nach Carbolsäure riechenden Brei im Magen, harte, röthliche und erhabene Punkte von Hagelkorngrösse an der grossen Curvatur, mehr lineäre im Verlaufe der Gefässe am andern Theile

des Magens, die Schleimhaut des Dünndarms und besonders in den oberen Partien und dem Duodenum etwas getrübt, Herz an beiden Seiten voll von dunklen, fast coagulirtem Blute, ein kleines fibrinöses Gerinsel in der Pulmonarterie, Trachea hyperämisch, dieselbe Flüssigkeit wie Mund und Nase enthaltend, Lungen ödematös, Leber und Nieren theilweise verfettet (Trinker?), in der Blase 4 Unzen trüben Urins, Blut, Urin und die festen Körpertheile sämmtlich nach Carbolsäure riechend.

Endlich wird aus England ein Fall mitgetheilt, wo ebenfalls der Tod der Carbolsäurevergiftung zugeschrieben wird, ohne dass es jedoch mit Wahrscheinlichkeit so ist, weil der Tod so lange Zeit nach der Vergiftung erfolgte, wie es sonst niemals vorgekommen ist, und weil die Resultate der Section dem Befunde bei Carbolismus nicht entsprechen, dagegen mit einem Leiden in Zusammenhang stehen können, an welchem die Patientin schon vor der Vergiftung litt. Vielleicht war bei dem betreffenden, von Gavis P. Tennent mitgetheilten Falle (Glasgow med. Journ. p. 74 Novbr. 1870) ein Theil der Säure in die Luftwege eingedrungen. Die an Typhus recurrens leidende erwachsene Patientin bekam durch ein Versehen der Wärterin 1/2 Unze Calvert'scher Carbolsäure No. 4 zur Desinfection und verfiel danach sofort in einen Zustand vollkommener Bewusstlosigkeit und Anästhesie, so dass selbst von der Cornea aus keine Reflexe ausgelöst werden konnten, die Pupillen waren normal, reagirten aber nicht auf Lichtreiz; kalter Schweiss, Lividität der ganzen Körperoberfläche, kühle Extremitäten, oberflächliches Athmen, von Rasselgeräuschen begleitet, kleiner und schwacher Puls wurden 5 Minuten nach der Vergiftung constatirt, dagegen keine Schorfe an den Lippen. Es wurde ihr Milch und 1/2 Unze Brandy mit einer Schlundsonde beigebracht und äusserlich Excitantien applicirt, doch blieb sie 3 1/4 Std. bewusstlos, erlangte dann aber das Schlingvermögen wieder und bei weiterer Brandydarreichung verlor sich auch die Livididät und die Sprache kehrte zurück. Am folgenden Tage fühlte sie sich bis auf die Schmerzen im Halse wohl; aber es entwickelte sich im Laufe der nächsten Woche eine Lungenentzündung, und schliesslich Lungengangrän, die den Tod, aber erst am 27. Tage nach der Vergiftung zur Folge hatte.

Aus Dänemark theilt Petersen (Hospitals Tid. XIII, 113 Nord. med. Ark. III, 5 p. 58) einen günstig verlaufenen Fall von Carbolsäurevergiftung mit. Ein von einem Hunde gebissener 15j. Bursche, dem zum Baden der Wunde Carbolsäure verordnet war, wovon er 1 Th. mit 100 Th. Wasser mischen sollte, nahm statt dessen 100 Tropfen Carbolsäure innerlich. Durch das sofortige Trinken grosser Mengen Flüssigkeit wurde Erbrechen herbeigeführt, welchem der Patient wohl hauptsächlich seine Genesung zu danken hat; später wurde Milch und Magnesia, schliesslich das Calvert'sche Antidot (1 Th. Ol. Ricini auf 4 Th. Ol. Olivarum) in Anwendung gebracht. Am Tage nach der Intoxication war der Kranke wieder wohl.

Auch der deutschen Armee in Frankreich hat die Carbolsäure ein Menschenleben gekostet. Rudoph Zimm (Lit. Verzchn. No. 15) theilt einen letal verlaufenen Fall von Carbolismus acutus mit, wo ein Kürassier etwa 30—40 Gramm unreiner Carbolsäure, die er für Cognac gehalten hatte, verschluckte und danach sehr rasch in einen Zustand von Collapsus und Bewusstlosigkeit gerieth, nachdem zuvor Brechversuche eingetreten waren, durch welche weisse fadenziehende Massen entleert wurden. Der Verlauf des Falles ist dadurch von Interesse, dass unter Anwendung von kalten Umschlägen auf den Kopf und Einreibungen von Aether das Bewusstsein und die anfangs erloschene Sensibilität zurückkehrten, dass 9 Stunden nach dem Verschlucken des Giftes heftige Nierenschmerzen mit Albuminurie sich einstellten, und dass am zweiten Tage eine doppelseitige Lungenentzündung sich entwickelte, in Folge deren der Kranke 60 Stunden nach der Vergiftung zu Grunde ging. Während der Intoxication kam es wiederholt zu Erbrechen. Offenbar war entweder hierbei oder schon beim Verschlucken der Säure ein Theil derselben in die Luftwege gerathen, wofür die bei der Section am Kehldeckel im Kehlkopfe und in der Luftröhre gefundene hochgradige Entzündung spricht. Der Umstand, dass an der linken Seite des Kehldeckels sich starke Corrosion befand, und dass die linke Lunge viel ausgedehnter und intensiver entzündet war als die rechte, spricht für das Hineingerathen von Säure in die Luftwege während des bewusstlosen Zustandes, wo der Kranke stets auf der linken Seite gelegen hatte. Im Uebrigen wies die Section Verätzung im Schlunde, Ekchymosirung im Magen, Entzündung in den oberen Theilen des Dünndarms und Nephritis nach; ausserdem Muscatnussleber, welche indessen, wie die gleichzeitig bestehende schiefergraue Färbung der Magenschleimhaut, auf einen häufigen Genuss spirituöser Getränke zu beziehen ist. Krämpfe wurden auch in diesem Falle nicht beobachtet.

Eine Vergiftung durch Carbolsäure von einer *Wundfläche* aus hat W. H. White (New York Medical Gazette Apr. 15 p. 274) bei einem an Nekrose des Schienbeins leidenden Patienten, der in die bestehenden Fistelöffnungen Carbolsäurelösung zu injiciren pflegte, beobachtet. In der Regel pflegte die Einspritzung die Secretion zu vermindern, ohne andere Erscheinungen herbeizuführen. Woran es lag, ob an einer grösseren Dosis, oder an dem directen Eindringen der Lösung in das Blut, dass nach einer solchen Injection sich Blässe des Gesichts, Athemnoth und Collapsus einstellte, ist nicht aufgeklärt. Die Erscheinungen verloren sich in diesem Falle unter Behandlung mit Excitantien nach einigen Stunden.

Carbolsäure gegen Pfeilgift — Schliesslich haben wir bezüglich der Carbolsäure noch auf eine Verwendung derselben als Arzneimittel hinzuweisen, nämlich auf deren *äusserliche Application bei Verletzungen durch vergiftete Pfeile*, welche Patrick O Connel d'Oyle (Med. Times and Gaz. Febr. 23) befürwortet. Auf der 1868er Niger-Expedition will er Versuche mit Africanischen Giftpfeilen angestellt haben, indem er Vögeln dieselben in die Mus-

culatur einstiess und dann die einen ihrem Schicksale überliess, das ihnen in 1—10 Minuten das Leben kostete, oder die Wunde mit concentrirter flüssiger Carbolsäure in Contact brachte und mit einem luftdichten Verband umschloss, worauf die Wunde zwar etwas missfarbig wurde, die Thiere selbst aber am Leben blieben. Die in Aether gelöste von den Pfeilspitzen abgekratzte Giftmasse gab mit Carbolsäure ein weisses flockiges Präcipitat. Das fragliche Africanische Pfeilgift wird nach d'Oyle, der wiederholt Eingeborne darüber befragte, in der Weise bereitet, dass von einer durch ihn nicht enträthselten Pflanze eine Abkochung gemacht, zu dieser der pulverisirte Kopf einer giftigen Schlange gefügt und das Ganze zu einer syrupsartigen Flüssigkeit eingekocht wird, die man dann an die Pfeilspitzen streicht und dort trocknen lässt. Die Eingeborenen geben gegen die Verletzungen mit diesen Giftpfeilen emetisch wirkende Kräuter, intern und extern, äusserlich auch Menschenkoth.

18. Nitrobenzin.

Ein interessanter Zuwachs zur Casuistik der Intoxication mit Nitrobenzin wird durch eine Mittheilung von Treubach (Wien. med. Presse 1870. 13) geliefert. Im Dorfe Vielno hatten mehrere Personen bei einem Zechgelage als Präservativ gegen Trunkenheit statt des sonst gebräuchlichen Oeles eine von einem ihrer Genossen auf einer öffentlichen Versteigerung erkaufte, angeblich zur Darstellung von Pommade benutzte oelartige Flüssigkeit, die sich später als Nitrobenzin herausstellte, zu sich genommen. Einer derselben, welcher wegen sofort entstehenden Brennens im Munde das vermeintliche Oel wieder ausgespien hatte, kam ohne weitere Folgen davon. Bei zwei Anderen, die nur ½ Fingerhut voll genossen hatten, kam es zu schwerer Vergiftung unter denselben Symptomen. Es stellte sich zuerst Uebelkeit, Schwindel, abnorme Sensationen der Kopfhaut, Kopfschmerz, Ohrensausen und auf den Genuss anderer Flüssigkeiten Erbrechen ein; dazu trat Athemnoth und nach einiger Zeit Hinstürzen im bewusstlosen Zustande bei ausgesprochener Lividität des Gesichtes, Pupillenerweiterung und deutlichem Geruche des Athmens nach bittern Mandeln; dann folgten Convulsionen, welche in Intervallen mehrere Stunden dauerten und wobei bei dem Einen auch Schäumen des Mundes eintrat; endlich folgte ein 6—8-stündiger comatöser Zustand. Während in diesen beiden Fällen die Erscheinungen sehr bald nach dem Genusse des Giftes sich einstellten und die Genesung innerhalb 42 Stunden so weit erfolgte, dass am dritten Tage nach der Intoxication nur noch Appetitlosigkeit und etwas Schwäche bestand, kam es bei einem Vierten, welcher im berauschten Zustande ein ganzes Schnapsglas voll Nitrobenzin getrunken, zwar erst nach 2 Stunden zu Magenschmerzen und Erbrechen, aber auch im Laufe der Nacht zum tödtlichen Ausgange. Das späte Auftreten der Symptome muss ohne Zweifel auf die ungemein starke Füllung des Magens, welche die Section constatirte

bezogen werden, der Tod theilweise auch wohl auf die gleichzeitig consumirten Mengen von Spirituosen und auf das Eindringen von Speisen in die Luftwege in Folge von spontanem Erbrechen während der Narkose und dadurch bedingte Erstickung, ohschon offenbar die genommene Quantität Nitrobenzin zur Tödtung eines Menschen ausreicht. Auf die Wirkung des Alkohols glauben wir namentlich das an der Unterfläche des Gehirns gefundene Blutextravasat zurückführen zu müssen. Von sonstigen Sectionsresultaten ist hervorzuheben, dass im Magen und im obern Zwölffingerdarm Entzündung und Bluterguss unter die Schleimhaut sich fand, dass der untere Lappen der rechten Lunge verdichtet war, dass im rechten Herzen sich Blutgerinnsel befanden und dass in dem höchst massenhaften Mageninhalte starker, in der Schädelhöhle schwacher und in dem beim Durchschneiden der rechten Lunge herausfliessendem Blute, so wie in dem in beiden Pleurahöhlen gefundenen blutigserösen Ergusse deutlicher, in andern Körpertheilen aber kein Bittermandelgeruch wahrgenommen wurde. Im Mageninhalte wurde auch auf chemische Weise die Anwesenheit des Nitrobenzins dargethan. Durchaus ähnlich in seiner Entstehung ist ein von Arno Aé in Zwickau (Arch. für Pharm. Juni p. 256) kurz erwähnter Fall von Vergiftung eines Recruten, indem derselbe einen Rausch durch den Genuss von Bittermandelöl vertreiben wollte, statt dessen aber 3 Quentchen Nitrobenzol erhielt, welche seinen Tod in 8 Stunden herbeiführten. Die am 6. Tage nach der Vergiftung zur gerichtlichen Analyse gelangenden Leichentheile (Magen, Darm mit Inhalt, Nieren, Milz, Harnblase, Leber und Blut) zeigten keinen Geruch nach Nitrobenzin, und gelang es auch nicht auf chemischem Wege darin Nitrobenzin nachzuweisen. Auch Anilin wurde nicht darin ermittelt. Am 2. Tage nach der Vergiftung sollen die Organe noch sämmtlich nach Nitrobenzin gerochen haben. Zum Nachweise des Nitrobenzins wurden die zerkleinerten Objecte mit Aether unter fleissigem Umschütteln macerirt, das Gemisch filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und der fractionirten Destillation mit aus einer Glasretorte vorgelegtem Kühlapparate unterworfen; den übergegangen Producten fehlte der Bittermandelgeruch völlig. Zum Nachweise etwa vorhandenen Anilins wurde der Rückstand mit Weingeist behandelt, das Filtrat mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, die vom Niederschlage durch Filtration getrennte Flüssigkeit mittelst schwefelsauren Natrons entbleit, zur Trockne eingedampft, mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht, der Rückstand mit Aether ausgezogen, die ätherische Flüssigkeit mit Schwefelsänre angesäuert und nach dem Verdunsten des Aethers mittelst Chlorkalklösung auf Anilin geprüft.

Einen dritten, in mancher Beziehung interessanten Fall von Vergiftung durch Nitrobenzin berichtet R. Bahrdt (Arch. d. Heilkunde p. 320) aus der Leipziger Klinik. Drei Fabrikarbeiter bereiteten sich durch Mischen von 1 Theil Alcohol und 2 Theilen Wasser eine Flasche Schnaps, dem sie, um ihm einen Bittermandelgeruch zu geben, angeblich 20 Tropfen, wahrscheinlich aber

mehr, von einer Flüssigkeit hinzufügten, welche sich später als Nitrobenzin herausstellte. Von dieser Mischung genossen zwei nur wenige Schluck, wonach sie, wie zwei das Getränk probirende Fabrikmädchen, keine unangenehmen Erscheinungen verspürten; nur einer bekam etwas Leibschmerz. Der dritte Arbeiter trank den dritten Theil der Flüssigkeit ziemlich rasch aus, verrichtete dann noch 1½ Stunden lang seine gewöhnlichen Arbeiten, in welcher Zeit sich jedoch bei ihm eine seinen Mitarbeitern auffallende eigenthümliche blaugraue Färbung des Gesichts einstellte, dann bekam er Leibschmerzen und Erbrechen und verfiel nach etwa zwei Stunden in Convulsionen und später in einen Zustand von Coma mit irregulärer Respiration und schwacher Herzaction; die Pupillen waren erweitert und die Augäpfel in einer steten Bewegung nach innen und aussen, etwa 20 Mal in der Minute. Der Tod erfolgte 3½ Stunden nach Einführung des Giftes. Der Athem zeigte während der ganzen Zeit einen deutlichen Geruch nach Bittermandeln, welcher bei mangelnder Anamnese die Veranlassung gewesen ist, dass trotz des langen Intervalles zwischen dem Genuss des Giftes und dem Eintritte der Erscheinungen im Spital die Behandlung der Blausäurevergiftung in Anwendung gezogen wurde und zwar anfangs künstliche Respiration, dann innerlich Chlor und Inhalation von Ammoniakdämpfen, endlich sogar Transfusion, freilich Alles ohne Erfolg. Leider vergessen die Aerzte noch gar zu häufig, dass der Geruch der Blausäure und der Bittermandel ein ganz verschiedener ist, wie dies Christison schon vor 40 Jahren gezeigt hat, und dass das Ammoniak sowohl theoretisch als practisch bei Vergiftungen mit Blausäure als Antidot sich nicht bewährt hat. In diesem Falle scheint es gegen das Coma vorübergehend allerdings von Nutzen gewesen zu sein. Auffallend günstig wirkte die Transfusion, indem danach auf einige Zeit das Bewusstsein merklich freier und die Respiration normaler wurde, auch die Krämpfe sich verloren, obschon nur 60 Grm. Blut eingespritzt waren, doch kehrte in einer Stunde das Coma zurück; das bei der Transfusion erhaltene Blut des Patienten war tiefbraun und dünnflüssig und bot mikroskopisch eine hellere Färbung der Blutkörperchen dar.

19. Nitroglycerin.

Nach einer Mittheilung des Königl. Schwedischen Gesundheitscollegiums sind in Schweden in den letzten vier Jahren nicht weniger als 10 Vergiftungen mit Nitroglycerin, sämmtlich mit schnell tödtlichem Ausgange, vorgekommen; in allen diesen Fällen sind mehrere Unzen genommen. (Hygiea, 1869. p. 104. Nord. med. Ark. II. 7. p. 29).

Detaillirter wird von J. C. Holst (Norsk Magaz. f. Lägevidensk. XXIV. p. 541) ein Fall von Nitroglycerinvergiftung mitgetheilt. Ein Schwedischer Eisenbahnarbeiter trank ein Paar Schluck aus einer Flasche, welche Sprengöl enthielt. Ein unangenehmes

Gefühl im Halse machte ihn auf seinen Irrthum aufmerksam, weshalb er sofort in der Nachbarschaft grosse Mengen Milch nahm und sich dann zum Arzte begab, den er $1^1/_4$ Stunden nach der Vergiftung traf. Hier klagte er über Druck auf der Brust und leichten Schwindel; der Puls und die Respiration waren beschleunigt, doch nicht sehr bedeutend. Ein dargereichtes Brechmittel entleerte $^1/_4$ Maass Flüssigkeit, die den Geruch und Geschmack des Nitroglycerins hatte. Hierauf stieg die Respiration auf 60, der Puls auf 96. Das Bewusstsein war ungetrübt, doch klagte er über Schwindel und Benebelung, die einmal so gross war, dass er auf eine Frage nicht antwortete; doch währte dies nicht lange. *Kopfschmerz war nicht vorhanden.* 5 Stunden nach der Vergiftung bekam er Diarrhoe und Erbrechen, welche ununterbrochen $^5/_4$ Stunden anhielten; das Erbrochene roch nach Nitroglycerin, die Stühle waren anfangs grünlich, später wie Seifenschaum und rochen etwas nach Nitroglycerin; das Befinden war während dieser Zeit besser, die Respiration leichter und jede Entleerung schaffte ihm Erleichterung; im Kopfe starkes Druckgefühl nach jedem Brechact. Keine Cardialgie, dagegen Frostschauer, von Schweiss gefolgt; klare Besinnung; Pat. konnte selbst zum Nachtstuhle gehen. Später vor dem Tode lag dagegen der Patient ruhig, wie schlafend, mit oberflächlicher Respiration, die hie und da von einem tiefen Athemzuge unterbrochen wurde. Dem Tode ging leichte Cyanose über den Lippen, dagegen kein Husten oder Rasseln auf der Brust, wohl aber ein unwillkührlicher Stuhlgang vorher. Die Section ergab starke Hyperämie in den Hirnhäuten und mässige Blutfülle in der obern Schicht der Hirnsubstanz, ferner Hyperämie in den unteren Partien der Lungen, rothbraune Färbung der Luftröhrenschleimhaut, dieselbe Färbung und Ekchymosen im Fundus des Magens, welcher 120 Grm. rothbraune Flüssigkeit enthielt; die Därme waren gesund. Dieser Fall ist von den früher beschriebenen Vergiftungen (vrgl. Jahresber. für 1867 p. 485) durch das erst sehr spät eintretenden Kopfweh und die fast während des ganzen Verlaufes der Intoxication bestehende Fortdauer des Bewusstseins ausgezeichnet. Dass die im Magen gefundenen Ekchymosen nicht Folge localer Action, sondern die der durch die Wirkung des Giftes auf das Nervensystem bedingten Circulationsstörung ist, wie Holst meint, dürfte doch manchem Bedenken unterliegen.

b. Gifte und Arzneimittel des Pflanzenreiches.

1. Fungi.

Amanita muscaria. — Die neuerdings mehrfach, aber ganz ohne Grund angezweifelte Benutzung des Fliegenschwammes als Berauschungsmittel Ostsibirischer Völkerschaften findet aufs Neue ihre Bestätigung durch einen Augenzeugen. Kennan gibt in seinem Buche „Tent Life in Siberia“ an, dass die Koräken des Pen-

schinsk-Busens noch heute mit Leidenschaft diesem von der Russischen Regierung verbotenen Genusse fröhnen und dass sie die Pilze von Russischen Kaufleuten zu sehr theuren Preisen erhandeln (oft 30 Dollars Werth pr. Stück), da dieselben in den von ihnen bewohnten Ebenen nicht wachsen, sondern in Wäldern vorkommen. Kennan sah selbst Koräken im Stadium der Trunkenheit und Heiterkeit in Folge des Pilzes, dem er als dem Fliegenschwamm nahe verwandt, aber nicht identisch betrachtet.

Amanita pantherina. — Zu der Vergiftung durch diesen Pilz rechnet Th. Husemann einen von Liégey (Journ. de méd. de Brus. Juni p. 516) beschriebenen Fall, wo ein 43j. Mann und sein 5jähriges Mädchen schwer nach dem Genusse von in Schmalz gebäckenen Pilzen, welche sie zusammen mit einem Gericht Kartoffeln verzehrt hatten, erkrankten. Liégey rechnet die übrigens von ihm nicht gesehene Pilzspecies zu dem *Agaric vénéneux*, worunter insgemein *Amanita phalloidis* verstanden wird; indessen ist es, da der in Wäldern gesammelte Pilz mit der „Columelle (Golmelle)" verwechselt wurde, allerdings wahrscheinlich, dass es sich um eine *Golmelle fausse* d. h. um *Amanita pantherina* Schaeff. handelt. Diese Ansicht wird auch dadurch verstärkt, dass es sich bei der Intoxication um ganz ähnliche Erscheinungen handelt, wie sie in einem unzweifelhaften Falle von Intoxication durch den pantherfleckigen Hüllenpilz (vgl. Cannst. Jahresber. 1844 Bd. V, p. 243) beobachtet sind. Namentlich traten die Symptome schon ziemlich früh auf, nämlich bei dem Manne $2^1/_2$ Stunde nach der Mahlzeit und bei dem Mädchen nur unbeträchtlich später. Sie bestanden bei Ersteren zunächst in Durst, Schwindel, Delirien, Erschlaffung, Brechneigung, Blässe des Gesichts und Kühle der Extremitäten; nach Darreichung von Milch trat wiederholtes Erbrechen von Pilzresten ein; hierauf folgte ein Zustand von Bewusstlosigkeit, mehrere Stunden anhaltend, so dass der Kranke von der Anwesenheit des herbeigerufenen Priesters nichts wusste. Bei der Kleinen war das Verhalten ähnlich, doch rief die Milch kein Erbrechen hervor. 11 Stunden nach dem Auftreten der ersten Symptome waren ausser Abgeschlagensein, kleinem verlangsamten Pulse, kühler trockner Haut und etwas Stupor nach starke Empfindlichkeit des Abdomens gegen Druck und periodisch spontane Schmerzhaftigkeit im Epigastrium mit Vomituritionen vorhanden. Bei dem Kinde bestand zu dieser Zeit noch Cyanose der Extremitäten und Contractur derselben, wirrer Blick und *contrahirte Pupille.* Von Wichtigkeit für die Therapie der Vergiftung durch Pilze ist es, dass ein 13—14 Stunden nach der Vergiftung dargereichtes Brechmittel noch grosse Pilzreste aus dem Magen entfernte, weniger indess bei dem Vater als bei dem Kinde, das nach der Milch nicht gebrochen hatte, und dass nach dem Brechmittel bei beiden die Reaction begann, so dass die Fälle in kurzer Zeit günstig verliefen.

Liégey knüpft an die Mittheilung dieses Vergiftungsfalles die Auseinandersetzung, dass es in Jahren, wo Pilzvergiftungen häufig seien, geboten erscheine, den öffentlichen Verkauf von Cham-

pignons überhaupt zu verbieten, wie dies in der Commune Rochefort im Jahre 1871 geschehen sei. Dass ein solches Verbot einzelnen Pilzvergiftungen vorbeugen kann, mag sein, doch sind die Vergiftungen durch selbstgesammelte Pilze viel bedeutender an Zahl als die der durch gekaufte Pilze entstandenen. Liégey glaubt freilich an eine Schädlichkeit der essbaren Champignons und will bei zwei Damen Erkrankungen nach solchen auftreten gesehen haben, die unter den besten Bedingungen gesammelt waren. Er schreibt dies nicht der Bildung von Gift in den essbaren Species, sondern einer unserem Zeitalter eigenthümlichen gesteigerten Susceptibilität zu, einem „appauvrissement du sang", welches auch deren Schuld sei, dass Bienenstiche und ähnliche Verletzungen jetzt so häufig schlimme Folgen nach sich zögen. Nun, dann wäre es wohl besser, wenn man auf Mittel sönne, diese allgemeine Blutarmuth zu beseitigen, statt dass man Nahrungsmittel verböte, welche dem Fleische in ihrer Constitution am nächsten stehen und gradezu berufen erscheinen, selbst dem appauvrissement du sang zu steuern.

Claviceps purpurea. — Das *Mutterkorn* ist der Gegenstand einer von Haudelin (Lit. Verzchn. No. 17) unter Schmiedeberg ausgeführten Arbeit, in welcher die active Substanz desselben genauer zu erforschen und aus dem wässrigen Auszuge zu isoliren versucht wurde, letzteres jedoch bisher nicht mit genügendem Resultate, da der wirksame Stoff bei der Fällung resp. der Verarbeitung der Niederschläge durch Sublimat und Gerbsäure Veränderungen erleidet, unter welchen er seine Wirksamkeit einbüsst, und da derselbe durch Kaliumwismuthjodid nur unvollständig oder gar nicht gefällt wird, wie er auch durch Ausschütteln des Extracts mit Chloroform oder Amylalkohol nicht erhalten werden konnte. Dieses Ergebniss beweist indess, dass die von Wenzell angegebenen Mutterkornalkaloide, das aus dem Sublimatniederschlage gewonnene *Ekbolin* und das im Filtrate befindliche *Ergotin*, nicht als die activen Principien zu betrachten sind. Die Reaction des Ekbolins mit Cyankalium, Jodkalium und Platinchlorid sah H. niemals an wirksamen Präparaten eintreten, die mit Sublimat einen Niederschlag gaben. Als weitere Resultate lassen sich hinstellen, dass das active Princip in absolutem Alkohol schwer löslich ist, woran die Gegenwart von Essigsäure oder Natron nichts ändert, dass es in verdünntem Alkohol mit Hülfe von Essigsäure sich löst und aus dieser Lösung durch Aether wenigstens theilweise unzersetzt gefällt wird, dass es bei Behandlung mit Barythydrat zersetzt, von Natron nicht verändert wird. Bleiessig und Ammoniak fällen es nicht.

Der in Alkohol ausschliesslich lösliche Theil des Mutterkorns wirkt bei Säugethieren anders als das wässrige Extract, während beide bei Fröschen paralysirend wirken. Letzteres thut dasselbe auch bei Hunden und Katzen, macht Verengung der Pupillen und Zittern, bei Hunden erst Steigen und später Sinken des Pulses und des Athems, und tödtet in kleinen Dosen in einigen Stunden; die Erscheinungen entwickeln sich dabei allmählig. Ersteres ruft da-

gegen erst zu 1—2 Grm. bei Katzen nur Speichelfluss und Erbrechen ohne sonstige Störungen der Gesundheit hervor, bei Hunden zu 3,5 Grm. nur Ptyalismus.

Oïdium aurantiocum. — Eine Vergiftung durch Brod, in welchem sich Massen des genannten Schimmelpilzes befanden, hat Decaisne (Gaz. des Hôp. 73 p. 289) vor einigen Jahren in Radicofani, wo ihm derartiges Brod vorgesetzt wurde, beobachtet. Ein Knecht in dem Gasthofe, welcher davon gegessen hatte, war unter Erscheinungen von Schwindel, Brechneigung, kleinem frequentem Pulze und geschwollenem Gesichte erkrankt, erholte sich aber bald nach der Darreichung eines Brechmittels aus Tartarus stibiatus. Bei einer frühern Gelegenheit, wo der Schimmelpilz aufgetreten war, wurde das damit behaftete Brod angeblich ohne Schaden genossen.

2. Colchicaceae.

Alkaloide der Sabadillsamen. — Eine unter Dragendorff von Ferdinand Weigelin (vgl. Lit.-Vzchn. No. 22) vorgenommene Untersuchung der Sabadillsamen liefert den Beweis, dass in dieser Drogue neben dem *Veratrin* und *Sabadillin* noch eine dritte Pflanzenbasis existirt, welche zwischen Veratrin und Sabadillin in der Mitte steht, indem sie sich in Aether und in Wasser löst und von Ammoniak nicht afficirt wird. Weigelin hat sie *Sabatrin* genannt. Indem wir die Angaben Weigelin's über das chemische Verhalten der drei Pflanzenbasen dem Berichte über Pharmakognosie u. s. w. überweisen, heben wir nur noch das auf die Wirkung Bezügliche hervor. Hiernach wirken Sabadillin und Sabatrin gleich und unterscheiden sich wesentlich vom Veratrin dadurch, dass sie kein Niesen erregen, bei Fröschen nicht brechenerregend wirken und die Herzaction beschleunigen, statt sie zu verlangsamen und zu sistiren. Dass Weyland und Buchheim die letztgenannte Wirkung dem Sabadillin imputirt haben, dürfte sich daraus erklären, dass das benutzte Sabadillin mit vielem Veratrin verunreinigt war.

Veratrin. — Eine Vergiftung durch ein Liniment aus Glycerin, Chloric Ether, Linimentum Opii und Veratrin, von welchem eine etwa drei Gran entsprechende Menge genommen wurde, beschreibt C. Paget Blake (St. Georges Hosp. Rep. V. p. 69). Die Vergiftete litt 2 Stunden nach der Vergiftung, wo der Arzt sie sah, an Nausea, Diarrhoe mit Tenesmus und einem eigenthümlichen Gefühle, als ob die Eingeweide mit einem Bande zusammengeschnürt würden, grosser Abgeschlagenheit und Muskelschwäche, schwachem, verlangsamtem Pulse, Brennen im Munde und Schlunde, Pupillenverengung, Ameisenkriechen über die ganze Körperoberfläche und ausserordentlich heftigem Jucken. Unter Anwendung von Zinkvitriol, Excitantien und Tannin verlief der Fall in einigen Stunden günstig, doch blieb noch längere Zeit das Jucken der Haut zurück. Als eine eigenthümliche Nachkrankheit zeigte

sich bei der Vergifteten ein beim Sprechen oder Lachen häufig auftretendes krankhaftes Zusammenschliessen der Kiefer. Die ziemlich milden Symptome der Intoxication sind jedenfalls auf den Antagonismus der verschiedenen Bestandtheile des genommenen Liniments zurückzuführen. Die Vergiftung geschah durch Verwechslung mit einer gelind eröffneten Mixtur, die in einem Glase von gleicher Grösse dispensirt war, obschon auf der Signatur des Liniments sich die Bezeichnung: „Gift. Nicht innerlich zu nehmen" deutlich fand.

3. Coniferae.

Taxus baccata L. — Eine Vergiftung mit Taxusblättern bei einem 13jährigen Mädchen, das an Amenorrhoe litt, jedoch nicht schwanger war, und bei welchem ausser Erbrechen dem plötzlich erfolgten Tode kein Vergiftungssymptom vorausging, berichtet W. Wallis (Brit. med. Journ. June 17. p. 648). Die Section ergab ausser unbedeutender Hyperämie der Hirnhäute, der Leber und Nieren eine eigenthümlich grüne Färbung des Magen- und Darminhaltes und das Vorhandensein von Bruchstücken der Eibenblätter im Magen, ausserdem stellenweise Entzündung der Schleimhaut des Magens und der Intestina.

4. Euphorbiaceae.

Ricinus communis. — A. Chevallier giebt in den Ann. d'hyg. (Avr. p. 400) eine Zusammenstellung verschiedener Fälle von Vergiftung mit Ricinussamen und Curcassamen bei Menschen und mit Ricinusölkuchen bei Hausthieren, welche sämmtlich der französischen und englischen Literatur entnommen sind. Den Anlass zu Chevallier's Aufsatze gab die unter heftigen Colikanfällen aufgetretene und durch Anwendung eines Brechmittels beseitigte Vergiftung eines sechsjährigen Knaben mit einem oder zwei Stück Ricinussamen, welche von einer zum Anpflanzen bestimmten Partie zurückgeblieben und als Spielzeug benutzt waren.

Rapp (Gaz des Hôp. 73. p. 289) beschreibt einen Fall von Vergiftung mit Ricinussamen, der trotz der genommenen grossen Menge derselben günstig verlief. Ein Unterofficier in Civitavecchia hatte im Frühjahr als Purganz 17 Stück Ricinussamen genommen, welche im Herbste des vorhergehenden Jahres in vollkommen reifem Zustande gesammelt waren und einen mandelähnlichen Geschmack besassen. Es stellte sich danach in etwa 3 Stunden wiederholte Diarrhoe, dann Erbrechen und schliesslich ein dem algiden Stadium der Cholera entsprechender Zustand mit Muskelkrämpfen, Collapsus u. s. w. ein. Durch eine symptomatische Behandlung gelang es in 21 Stunden dem Erbrechen Einhalt zu thun und den Kranken völlig wiederherzustellen. Bemerkenswerth ist die lange Anurie, indem erst in mehr als 48 Stunden die Diurese wieder eintrat.

5. Solaneae.

Vergiftung mit Belladonna und Atropin. — Zwei Fälle von Atropinvergiftung, welche *mit Calabarextract glücklich behandelt wurden,* theilt Lorentzen (Hosp. Tid. XIII. 129. Nord. med. Ark. III. 5. p. 58) mit. In dem einen hatte eine 32j. Frau 30 Tropfen einer Lösung von 0,05 Grm. in 6 Grm. Wasser, in dem anderen eine 36jähr. Frau fast die ganze Menge einer gleich zusammengesetzten Solution genommen. Bei beiden erfolgte die Genesung rasch auf 2 mal 25 Tropfen Calabartinctur; die erstgenannte erhielt ausserdem 5, die letzte 3 Tropfen eines ätherischen Calabarbohnenextracts in 1—2 Th. Glycerin gelöst. — Nach Oxley (Brit. med. Journ. May 20. p. 532) kam im Liverpool Infirmary for children die Vergiftung eines 7jähr. Mädchens mit einem Theelöffel voll Linimentum Belladonnae, etwa $^{1}/_{8}$ Drachme Belladonnawurzel entsprechend, vor, welche unter dem Gebrauche von Zinksulfat und Opiumtinctur in einigen Stunden günstig verlief; von der Opiumtinctur wurden im Ganzen 44 Tropfen verbraucht. — Ebenso verlief ein von van Peteghem (Bull. méd. du Nord de la France, Août 1870) beschriebener Fall günstig, wo eine 28j. Nähterin 2 Theelöffel voll Atropinlösung, die statt Orangensyrup in ein Glas Limonade geschüttet war, nahm; hier wurden im Ganzen 85 Tropfen Opiumtinctur gegeben (vorher ein Brechmittel), trotz denen die Pupille noch bis zum 3ten Tage dilatirt blieb. — Christopher Johnston (Boston med. and surg. Journ. July 27. p. 54) berichtet die Vergiftung einer Erwachsenen, welche $^{2}/_{3}$ Gran Atropinsulfat, das ihr in Lösung als Collyrium verordnet war, aus Versehen verschluckt hatte. Der Fall verlief in verhältnissmässig kurzer Zeit günstig, indem die Kranke in Zeit von 8 Stunden vollständig wiederhergestellt war. Was bei der complicirten Behandlung (Anwendung der Magenpumpe, subcutane Injection von Opiumtinctur, innerlich Coffein und schwarzer Kaffee, Electricität) am meisten zu der Herstellung beigetragen hat, ist aus der Mittheilung nicht recht ersichtlich. — Im Northampton General Infirmary beobachtete Masch (Brit. med. Journ. Sept. 16. p. 326) einen in mancher Beziehung abweichenden Fall von Belladonnavergiftung. Eine 38j. an Brustkrebs leidende Kranke nahm absichtlich einen Theelöffel voll einer zum äussern Gebrauche verschriebenen Mischung von Belladonnaextract und Glycerin. Trotz der eine halbe Stunde später geschehenen Anwendung der Magenpumpe, durch welche ein Theil des Belladonnaextracts entfernt wurde, wie aus dem Umstände hervorgeht, dass der Mageninhalt bei anderen Personen auf das Auge applicirt hochgradige Erweiterung der Pupille bewirkte, entwickelte sich ein narkotischer Zustand und zwar ohne voraufgehende oder intercurrente Delirien und Hallucinationen. Subcutane Morphininjection blieb ohne nennenswerthe Einwirkung auf den Verlauf. Das Bewusstsein kehrte einigermassen in etwa 8 Stunden wieder, die Pupillenerweiterung wich erst in einigen Tagen völlig. Mit dem Urine der Patientin wurde wiederholt an

den Augen anderer Kranken experimentirt, und es ergab sich, dass Pupillenerweiterung so lange durch einen Tropfen desselben bedingt wurde, wie bei der Vergifteten. Mydriasis bestand später aber nicht mehr, so dass mit dem Schwinden des letzten Symptoms auch die Elimination des Atropins vollendet zu sein scheint. Als auffallend wird hervorgehoben, dass Doppelsehen im ganzen Verlaufe der Vergiftung fehlte, doch ist dieses wohl kein integrirender Bestandtheil der Symptomenreihe der Intoxication.

Immunität der Tauben gegen Atropin. — Bekanntlich hat Mitchell gezeigt, dass Tauben eine grosse Resistenz gegen Opium und Opiumalkaloide besitzen. Ein gleiches Verhalten beobachtete H. C. Wood (Amer. Journ. of med. Sc. Jan. p. 128) bei denselben Thieren gegenüber dem wirksamen Principe der Tollkirsche und des Stechapfels. Durch sehr starke Lösungen von Atropinsulfat, welche direkt auf das Auge gebracht wurden, sah Wood bei Tauben niemals Pupillenerweiterung folgen und auch bei innerlicher Verabreichung colossaler Gaben von Belladonna- und Stramoniumextract sowie von Atropinsulfat zeigte sich keine Mydriasis. Nur in wenigen Fällen will Wood eine Tendenz zur Dilatation wahrgenommen haben, jedoch ausschliesslich gegen Abend, wo die Pupille des Taubenauges sich gewöhnlich spontan erweitert und selbst im Lichte dilatirt bleibt, in einem Falle fand sogar auffallende Verengerung der Pupille statt. Selbst die immensen Dosen der genannten Mydriatica z. B., 15 Gran Stechapfelextract, 48 Gran englisches, frisches Extractum succi Belladonnae und 3½ Gran Atropinum sulfuricum, bedingten intern applicirt keine Vergiftungserscheinungen. Bei subcutaner Anwendung wirkte das Atropin allerdings giftig, indem es zu 3 und 4 Gran Convulsionen und Tod herbeiführte, der in einem Falle bei einer bereits früher zum Experimentiren gebrauchten Taube nach ½ Stunde erfolgte. Andererseits wurden aber 15 Gran Stramoniumextract und 3 Gran Atropinsulfat, welche auf zweimal binnen 6 Stunden injicirt wurden, ohne Krankheitserscheinungen ertragen. Es erhellt hieraus, dass Tauben Atropindosen ertragen, welche den Menschen tödten, vielleicht steht diese Immunität im Zusammenhange mit einer raschen Elimination des Giftes, indem die Excretionen copiös und dünnflüssig werden. Wood nimmt neben diesem Momente auch noch eine specifische Unempfindlichkeit des Taubenhirns und eine langsame Absorption im Magen und Darm als Ursache dieser Immunität an, welche dem Atropin gegenüber bekanntlich auch Kaninchen, Meerschweinchen und Ratten besitzen.

Nicotiana Tabacum. — *Bestandtheile des Tabacksrauches.* — Guyot (Journ. de Chimie med. Sept. 1870 p. 436) liefert den Nachweis, dass Cyanwasserstoffsäure wirklich im Tabacksrauche vorhanden ist, indem er die Reactionen auf mit Kupfervitriollösung getränktes Guayakpapier und auf pikrinsaures Ammonium auch mit Tabacksdampf erhielt, der durch Schwefelsäure vorher geleitet war, wodurch die etwaige Wirkung von Ammoniak, Schwefelcyanammonium und Nicotin auf die Reagentien ausgeschlossen ist. In

der That wird das Schönbein'sche Papier durch Ammoniak und Schwefelcyanammonium grünlich blau, durch Nicotin grünlich gelb gefärbt. Die Reaction der Cyanwasserstoffsäure trat deutlich ein, jedoch so, dass nur geringe Spuren von Blausäure als im Tabacksdampf vorhanden angesehen werden können, von welchen eine toxische Action unter keinen Umständen zu erwarten ist.

Vohl und Eulenberg (Vierteljahrschr. für ger. Medicin S. XIV, H. 2. Berl. klin. Wochschr. Aug. 14 p. 395) fanden im Schnupftaback der gewöhnlichen und starken Sorte 0,062 %, in dem der geringeren Sorte 0,0392 % und im Kautabak nur Spuren von Nicotin. Dieses geht bei der Bereitung dieser Arten verloren. Der Rauchtabak enthält Nicotin in wechselnden Mengen, aber nicht der Tabakrauch. E. und V. benutzten zu ihren Untersuchungen des Tabakrauches Pfälzer Cigarren, die nach 3 übereinkommenden Bestimmungen 4 % Nicotin enthielten. Die chemischen Stoffe, die der Rauch dieser Cigarren enthielt, waren Kohlensäure, Cyan-, Schwefelwasserstoff resp. Schwefelcyan, Essig-, Ameisen-, Metaceton-, Butter-, Baldrian-, Carbolsäure und Kreosot. Zweifelhaft blieb die Anwesenheit von Capron-, Capryl- und Bernsteinsäure. Ferner hatte sich eine butterähnlich erstarrte ölige braune Masse, welche bei 200° C. zu sieden begann, deren Siedepunkt aber noch über 300° C. hinaus liegt, über der concentrirten Kalilauge angesammelt, die zur Aufnahme der im Rauche auftretenden Säuren, sowie des Cyans verwendet war. Das aus ihr gewonnene Destillat erstarrt beim Erkalten zu einer blättrigen Masse. Reinigt man dieselbe, so gewinnt man perlmutterglänzende Schuppen, welche zwischen +94° und 95° C. schmelzen und einen höheren Siedepunkt als das Quecksilber haben. Schliesslich fand sich ein Oel, welches wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe aus der Reihe des Benzols oder seiner Homologen ist und ein specifisches Gewicht von 0,800 und 0,870 hat. Diese chemischen Verbindungen zeigen sich sämmtlich in dem von Kalilauge absorbirten Theile des Rauches. Letztere wird durch diesen Inhalt dunkelbraun gefärbt, riecht stark ammoniakalisch und unerträglich nach Tabakssaft (Schmergel). Der andere Theil des Rauches lässt sich durch verdünnte Schwefelsäure auffangen, wobei die Säure gleichfalls dunkelbraun und dickflüssig wird. Es scheidet sich aber sogleich viel schwarzbraunes Harz ab, das durch Filtration entfernt werden kann. Beim Abdampfen der nunmehrigen Flüssigkeit von stark betäubendem, ammoniakalischen Schmergelgeruch bildet sich Rosolsäure, so dass die ganze Masse purpurroth wird. Erkaltet dieselbe, so scheidet sich schwefelsaures Ammoniak in reichlicher Menge aus, neutrales schwefelsaures Kali, Spuren von Aethylamin und Ammoniak befanden sich darin. Durch vielfache Destillationen erhielt man nun schliesslich die ganze Reihe der Picolin- resp. Pyridinbasen, welche den Anilinbasen homolog sind: zunächst bei 115 und 116° Pyridin, bei 134 bis 135° Picolin, bei 154 bis 155° Lutidin, bei 169 bis 172° Collidin, bei 187 bis 188° Parvolin, bei 211° Coridin, bei 230° Rubidin (1,017 spec. Gew.), bei 251°

C. Viridin, aber keine Spur von Nicotin. Endlich enthielt der Tabakrauch an nicht verdichtbaren Gasen: Sauerstoff, Stickstoff, Sumpfgas und Kohlenoxyd. Beim Pfeifenrauchen treten die flüchtigen Basen in verhältnissmässig grösserer Quantität auf, namentlich das höchst flüchtige und betäubende Pyridin, daher kann man auch lange nicht so starken Tabak mit der Pfeife wie in Cigarren rauchen, welche mehr Collidin liefern.

Vergiftungen in Folge absichtlichen oder unabsichtlichen Trinkens der Pfeifenflüssigkeit sind auf Rechnung des Gehaltes an Picolin- resp. Pyridinbasen zu setzen; denn Versuche an Thieren erwiesen diese, gleichviel ob dieselben aus der Tabakspflanze oder aus anderen Kräutern, wie Leontodon Taraxacum, Weidenholz oder Datura Stramonium dargestellt wurden, als sehr giftig. Sie reizen namentlich die Schleimhäute, bewirken eine Erkrankung des Athmungs-Apparates, so dass die Respiration bei der innern Application derselben zuweilen in sehr kurzer Zeit beschwerlich und angestrengt, zuweilen beschleunigt und unregelmässig wird, und der Tod unter plötzlicher Stockung derselben eintritt. Das Herz erregen sie anfangs ganz übermässig, dieses erlahmt jedoch mit Abnahme der Respiration, welche es gewöhnlich mit seiner Thätigkeit überdauert. Das Blut wird coagulirt. In den Bronchien tritt ein eigenthümlicher Schaum auf.

6. Apocyneae.

Gelsemium sempervirens. — Pinkham (Boston med. and surg. Journ. Febr. 9 p. 89) theilt einen Fall von Vergiftung durch angeblich 40 Tropfen Fluid Extract of Gelsemine mit, welche eine Dame auf Anrathen eines Quacksalbers gegen schmerzhafte Affectionen auf einmal genommen hatte; dieselbe sah zuerst alle Gegenstände doppelt, dann wurde ihr Alles schwarz vor den Augen und bald darauf fiel sie hin und verlor das Bewusstsein; Pinkham fand sie in völlig bewusstlosem Zustande mit stertorösem oberflächlichem Athem, offnem Munde und herabgesunkenem Unterkiefer, geschlossenen Augen und mässig erweiterten Pupillen bei einem Pulse von 100 Schlägen in der Minute, welcher schwach aber regelmässig war. Die Beibringung eines Brechmittels schlug fehl und begnügte sich Pinkham deshalb mit Darreichung von Brandy und Ammoniak, sowie mit Frictionen, wonach das Bewusstsein in 1½ Stunden wiederkehrte. Völlige Genesung erfolgte erst nach einigen Tagen, innerhalb deren namentlich Schwäche der Muskeln, insbesondere der Kiefermuskeln, des Levator palpebr. und der Armmuskeln auftraten. Kurz nach Rückkehr des Bewusstseins musste, um die Sprache einigermassen verständlich zu machen, der Unterkiefer künstlich unterstützt werden. Pinkham glaubt wohl nicht mit Unrecht, dass die Muskellähmung die hauptsächlichste Erscheinung der Gelsemiumvergiftung sei, woraus die Respirationsstörungen entsprängen, dass dagegen das Herz bei der Intoxication ziemlich unbetheiligt erscheine.

Strophulus hispidus DC. — Von dieser Schlingpflanze stammt ein Africanisches Pfeilgift, das sog. *Kombi* aus dem Manganga Districte, welches von Th. Fraser (Edinb. Phil. Journ. Practitioner VI, 103) zum Gegenstande einer Abhandlung gemacht ist. Nach Thierversuchen mit alkoholischem Extracte der Samen von *Strophulus hispidus* ist es ein Herzgift, welches ausserdem auch Rigidität der Muskeln und Lähmung der motorischen und sensiblen Nerven, des Halssympathicus, der Bauchganglien, und der glatten Muskelfasern des Magens, Darmes, Uterus und der Blase bedingt, die Lymphherzen des Frosches dagegen nicht afficirt.

7. Loganiaceae.

Casuistik der Strychninvergiftung. — Ein Fall aus Californien, welchen Cephas J. Bard (Philad. med. Times June 1 p. 316) mittheilt, scheint für die Behandlung des Strychnismus acutus mit *Bromkalium* zu plädiren. Ein Californischer Ranchero hatte Kuchen gegessen, der aus Mehl gebacken war, in welchen ein freundlicher Nachbar ihm Strychnin gebracht hatte. Der Arzt verordnete anfangs Eiweiss und Oel, dann bekam der Kranke 2 Dosen von $1/2$ Unze Bromkalium in Solution, und schon nach der ersten erfolgte allgemeine Muskelrelaxation und profuser Schweiss und am folgenden Tage war der Kranke wieder hergestellt.

Interessant ist auch ein von John White (Glasgow medical Journ. Aug. p. 488) berichteter Fall von Strychninvergiftung, welcher für die Anwendung des *Chloroforms* als Antidot bei Strychnismus zu sprechen scheint. Eine zwanzigjährige robuste Magd nahm aus Liebesgram eine Portion des bekannten Vermin killer, welche $3^1/_3$ Gran Strychnin entsprach. Die Erscheinungen der Strychninvergiftung hatten in diesem Falle das Eigenthümliche, dass Emprosthotonos bestand, die Pupillen stark erweitert waren und bei jedem Krampfanfalle, der alle 45 Secunden anfangs spontan eintrat, ein fürchterliches Geheul von der Patientin ausgestossen wurde, ferner, dass der Puls eine excessive Frequenz von 130 Schlägen in der Minute zeigte. Da die Darreichung eines Brechmittels fehlschlug, wurde etwa eine halbe Stunde nach dem Einnehmen des Giftes zur Chloroforminhalation geschritten und die Vergiftete intercurrent 3 bis 4 Stunden lang narkotisirt, daneben auch noch 2 Mal $1/2$ Gran Calabarbohnenextract in Anwendung gebracht. Auffallend zeigte sich die Einwirkung des Chloroforms auf den Puls, indem derselbe auf die normale Frequenz herabging, jedes Mal aber wieder stieg, sobald das Mittel ausgesetzt wurde. Nach $3^1/_2$ Stunde traten die Krämpfe nur noch in Folge von Berührung ein und schwanden dann ganz, die Pupille verengerte sich, wahrscheinlich in Folge der Calabarwirkung, in dieser Zeit. Am Tage nach der Vergiftung bestand nur noch Mattigkeit und Schmerzhaftigkeit der ganzen Gliedmassen, die ihre Erklärung in den heftigen Krämpfen leicht finden.

Roberts (Brit. med. Journn. Dec. 34. p. 754) publicirt einen Fall von Selbstvergiftung durch strychninhaltiges Rattengift, welcher dadurch von Interesse ist, dass der Leichnam des Vergifteten mit stark entwickelter Rigidität im Bette aufgefunden wurde, ohne dass Bettdecke und Kissen irgendwie verschoben gewesen wären. Roberts glaubt, dass der Verstorbene eine sehr grosse Quantität des Giftes bei leerem Magen genommen habe und dass der Tod rasch erfolgt sei. Bei der Section wurden keine auffallenden Veränderungen mit Ausnahme von Hyperämie der Hirnhäute constatirt. Im Mageninhalte wies Balff das Strychnin sowohl vermittelst der Methode von Stas als vermittelst einer Modification desselben nach. Letztere besteht darin, dass die zu untersuchenden Theile zuerst mit Salzsäure im Wasserbade digerirt, dann mit Alkohol geschüttelt werden und das Alcaloid mittelst kohlensauren Natrons gefällt wird. Weinsäure hält Balff für unzweckmässig, weil dieselbe beim Erhitzen mit organischen Massen leicht in Caramel verwandelt werde. Jedenfalls würde statt des Alkohols eine andere Schüttelflüssigkeit mit noch besserem Erfolge in Anwendung gebracht werden können.

Nachweis des Strychnins. — In einer ausführlichen Arbeit über Strychninvergiftungen (Glasgow medic. Journ. 1871. p. 167) theilt J. St. Clair Gray, Assistent des Professors der forensischen Chemie an der Universität Glasgow, auch seine Erfahrungen über die Abscheidung und Erkennung des Strychnins mit.

Von allen zur Isolirung des Strychnins aus organischen Materien in Vorschlag gebrachten Methoden hält der Verf. die folgende für die einfachste und zuverlässigste. Man zerreibt die verdächtigen Massen mit Hülfe von destillirtem Wasser in einem Mörser zu Brei, versetzt diesen mit Essigsäure im Ueberschuss, digerirt ihn damit 24 Stunden bei etwa 27° Cels. und bringt ihn dann auf einen Dialysator, der in der zehnfachen Menge destillirten Wassers schwimmt. Nach 48 Stunden wird letzteres durch Eindampfen bis zum Gewicht von nur einer Drachme concentrirt. Reagirt der Verdunstungsrückstand nicht deutlich sauer, so wird er mit Essigsäure angesäuert und nun so oft 5 Minuten lang mit jedesmal der zweifachen Menge Chloroform ausgeschüttelt, bis dieses schliesslich beim Verdunsten nicht den geringsten Rückstand mehr hinterlässt. Jetzt versetzt man die klare, das Strychnin als essigsaures Salz enthaltende wässrige Lösung mit Ammoniak im geringen Ueberschuss und schüttelt sie 5 Minuten mit ihrem 4fachen Volumen Chloroform. Dieses wird alsdann sorgsam getrennt und mit Vorsicht auf einem oder bei ausreichendem Material auf mehreren Uhrgläschen oder Glasplättchen so verdunstet, dass stets die Verdunstung jedes einzelnen Tropfens abgewartet wird, ehe man einen weiteren an seine Stelle bringt. Man erreicht auf diese Weise eine Anhäufung des Alkaloids auf einer sehr kleinen Fläche. Der gebliebene Rückstand, mag er nun weisslich sein oder mehr durchscheinende wellige Linien bilden, hat bei durchfallendem Lichte sehr grosse Aehnlichkeit mit Perlmutter. Man übergiesst ihn mit

einem Tropfen reiner conc. Schwefelsäure und führt, wenn er sich damit nicht dunkel färbt, mit einem kleinen Kryställchen von Kaliumbichromat die Otto'sche Farbenprobe aus, bei welcher bekanntlich zuerst eine röthlich-braune Färbung erhalten wird. Sollte der Rückstand sich jedoch mit Schwefelsäure dunkler färben, so fügt man noch einige Tropfen von letzterer hinzu, erwärmt bis zur völligen Verkohlung der beigemengten organischen Materien, übersättigt mit wässrigem Ammoniak, schüttelt nochmals mit Chloroform aus und unterwirft nun erst den Verdunstungsrückstand des letzteren der Otto'schen Probe.

Ein erster Vorzug dieses Verfahrens besteht nach dem Verfasser darin, dass Essigsäure anstatt der sonst empfohlenen Oxal-, Wein-, Schwefel- oder Salzsäure bei der Digestion der verdächtigen Massen mit Wasser zur Ansäuerung des letzteren benutzt wird. Erstere Säure coagulire nämlich die Eiweissstoffe besser, verwandle Stärke und verwandte Körper nicht in Zucker, lasse sich, wenn im Ueberschuss angewandt, leicht wieder entfernen und bilde endlich mit dem Strychnin das leichtlöslichste Salz. Salzsäure speciell dürfe gar nicht benutzt werden, weil sie eine Veränderung des Strychnins herbeizuführen vermöge, die sich unter anderen durch eine bedeutende Verminderung seiner physiologischen Wirkungen documentire und vielleicht dem Vorgange der Verwandlung des Morphins in Apomorphin analog sei. Zum Ausschütteln des Strychnins giebt der Verfasser Chloroform vor den anderen zu diesem Zweck empfohlenen Flüssigkeiten den Vorzug, weil es das grösste Lösungsvermögen für das Alkaloid besitzt und wegen seines hohen specif. Gewichts am leichtesten von den wässrigen Flüssigkeiten getrennt werden kann. Unter den Substanzen endlich, die zur Hervorrufung der bekannten Farbenreaction benutzt werden können, hält der Verf. das Kaliumbichromat für diejenige, mit welcher am gleichmässigsten ein positives Resultat erzielt wird; am nächsten kamen ihm Chromsäure, Mangan- und Bleihyperoxyd. Besonders empfindlich ist nach dem Verf. auch diejenige Modification der Otto'schen Probe, bei welcher die Lösung des Strychnins in conc. Schwefelsäure auf ein kleines Platinblech gebracht wird, das man mit dem negativen Pole einer einzelligen galvanischen Batterie in Verbindung setzt, während der positive Poldraht in die Lösung taucht.

Bezüglich der physiologischen Probe von Marshall Hall bemerkt der Verf., dass seinen Versuchen zufolge noch $^1/_{10,000}$ Gran Strychnin genüge, um bei subcutaner Injection die bekannten tetanischen Phänomene an einem Frosch vollkommen deutlich hervorzurufen, wenn letzterer nicht zu gross ist, ja dass die Empfindlichkeit dieser Reaction noch gesteigert werden könne, wenn der dem Versuche unterworfene Frosch vorher durch Entziehung von Feuchtigkeit geschwächt sei. Der Verf. experimentirt zu diesem Ende folgendermassen. Der Frosch wird so gut als möglich mit einem Handtuch abgetrocknet und dann unter einer Glasglocke auf eine Lage Löschpapier gesetzt. Diese entzieht ihm die Feuchtig-

keit so schnell und vollständig, dass er sich nach 24 Stunden in einem Zustande von grosser Schwäche befindet. Bringt man ihm jetzt nur $^1/_{30,000}$ Gran Strychnin per Injection bei, so treten die characteristischen Symptome nach 15 Minuten ein, dauern aber meistens nicht länger als eine Stunde. Auf diese Weise gelang es dem Verf., durch subcutane Injection von 15 Tropfen Blut, die von mit Strychnin vergifteten Thieren herstammten, tetanische Erscheinungen an geschwächten Fröschen zu constatiren.

Auch J. B. Lyman zu Rockford in Illinois (Philad. med. Gaz. p. 211) hat Untersuchungen über die Abscheidung des Strychnins aus organischen Materien und dessen Erkennung veröffentlicht. Das vom Verf. für das einfachste und beste erklärte Abscheidungsverfahren, das uns aber keineswegs geeignet erscheint, das Alkaloid so vollständig und so rein zu isoliren, wie dies andere Methoden gestatten, besteht im Wesentlichen darin, dass das Untersuchungsobject mit schwach essigsäurehaltigem Wasser durch 24-stündige Digestion extrahirt, das Filtrat mit einer reichlichen Menge starker Kalilauge versetzt und dann ohne Weiteres mittelst Chloroform ausgeschüttelt wird. Der Verdunstungsrückstand des letzteren soll dann weiter zum Zweck der Reinigung des Alkaloids von anhängenden, organischen, färbenden Materien in einer Weise behandelt werden, die zwar an Einfachheit nichts zu wünschen übrig lässt, desto mehr aber vermuthlich am Erfolge. Der Verf. verreibt nämlich diesen Rückstand mit Hülfe eines kleinen, unten abgerundeten Glasstäbchens mit einem Tropfen reinen Wassers, überträgt die erhaltene Lösung mit dem nämlichen Stäbchen auf ein kleines Porcellanschälchen, verdunstet auf diesem zur Trockne, wiederholt diese Manipulationen etwa dreimal und unterwirft endlich den Rückstand der Farbenprobe. Dabei wird vorausgesetzt, dass die färbenden organischen Materien von der geringen Menge Wassers nicht oder doch nur wenig gelöst werden, aber das Alkaloid in Lösung geht (??).

Bezüglich der bei der Otto'schen Reaction zu verwendenden Ozonide, nämlich der verschiedenen chromsauren (Kalium, Blei, Silber) und übermangansauren (Kalium, Silber) Salze, des Ferridcyankaliums und der Hyperoxyde des Bleis und Mangans kommt der Verf. zu dem Resultat, dass alle diese Reagentien bei richtiger Anwendung die characteristischen Färbungen und deren Uebergang aus Purpur durch Violett in Hellroth ungefähr gleich gut hervorbringen, sobald völlig reines Strychnin der Probe unterworfen wird. Sind dagegen dem Alkaloide irgendwelche organische und färbende Materien beigemengt, so stehen die Permanganate des Kaliums oder Silbers und nächst diesen das Mangansuperoxyd*hydrat* den übrigen Ozoniden an Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit weit voran, da sie die Gegenwart des Strychnins noch unzweideutig anzeigen, wenn alle anderen Reagentien in Stich lassen. Jedoch ist dabei zu beachten, dass bei den Permanganaten das Auftreten der Purpurfarbe *allein* nicht das characteristische Kennzeichen ist, denn einen ähnlichen, wenn auch nicht so glänzenden Farbenton,

der dann in eine gelbliche Färbung überzugehen pflegt, rufen sie auch mit anderen organischen Substanzen hervor; characteristisch vielmehr ist der *Uebergang des Purpur in Hellroth*, ein Farbenwechsel, der ausschliesslich dem Strychnin zukommt und bei einiger Erfahrung keine Täuschung zulässt.

Nachweis des Brucins. — Im Anschluss an die früheren, aus dem pharmaceutischen Institut in Dorpat hervorgegangenen, den Nachweis alkaloidischer Stoffe betreffenden Untersuchungen hat Eugen Pander (Lit.-Verzchn. No. 35) Studien über die gerichtlich-chemische Ermittelung des Brucins unternommen. Die vergleichende Prüfung der Identitätsreactionen ergab die bekannte Salpetersäureprobe, modificirt in der von Dragendorff angegebenen Weise, als die empfindlichste. Löst man nur $1/_{50}$ Milligrm. Brucin auf einem Uhrgläschen in reiner conc. Schwefelsäure und lässt dann ein Tröpfchen Salpetersäure von der Wandung des Gläschens aus langsam hinzufliessen, so treten die characteristischen Farbenänderungen noch sehr deutlich auf: nämlich zuerst Rosa, dann Orange und zuletzt Gelb. Die gelbe Färbung geht bekanntlich auf Zusatz von Zinnchlorür oder Schwefelammonium in Rothviolett über; diese Reaction blieb jedoch bei $1/_{50}$ Milligrm. Brucin aus, während $1/_{10}$ Milligrm. sie noch deutlich hervorrief. Die Probe von Stanislaus Cotton (vergl. Jahresb. f. 1869. p. 522) ergab noch bei $1/_{4}$ Milligrm. Brucin ein deutliches Resultat. Unter den allgemeinen Alkaloid-Reagentien erwiesen sich Jodjodkalium und Kaliumwismuthjodid als die empfindlichsten, indem ersteres noch bei 50,000facher Verdünnung kermesfarbigen, letzteres bei 5000facher Verdünnung orangerothen Niederschlag erzeugte. Anwesenheit von Strychnin beeinträchtigt die Schwefelsäure-Salpetersäure-Probe für Brucin nicht, wie auch umgekehrt letzteres die Erkennung des Strychnins mittelst der Otto'schen Probe nicht hindert. Ebenso wird der Nachweis des Brucins durch Coffeïn nicht gestört, während die Gegenwart des Brucins der Coffeïnreaction hinderlich ist.

Die Abscheidung des Brucins aus den als Versuchsobjecte dienenden künstlichen organischen Gemengen, sowie aus den thierischen Flüssigkeiten und Organen geschah nach der Methode Dragendorff's. Sowohl zur Reinigung der sauren wässrigen Lösung als auch zur Aufnahme des Alkaloids aus ammoniakalischer Lösung wurde Benzin benutzt. Es ergab sich, dass das Brucin, sowohl innerlich als auch subcutan beigebracht, in allen Organen der damit vergifteten Thiere nachgewiesen werden kann, in Leber, Magen, Dünndarm, auch im Blut. Am meisten findet sich in der Leber, so dass es den Anschein hat, als werde Brucin, ähnlich wie Dragendorff dies früher für Strychnin dargethan hat, in der Leber zurückgehalten. Im Harn konnte das Gift nicht oder doch nur sehr undeutlich nachgewiesen werden, aber die Nieren gaben so deutliche Reactionen, dass an einer wenigstens theilweisen Ausscheidung des Alkaloids durch dieses Organ nicht zu zweifeln ist. Ein Fäulnissprocess von dreimonatlicher Dauer beeinträchtigte die Auffindung des Brucins nicht.

Nachweis des Curarins. — F. Salomon (Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1871. p. 454) hat gefunden, dass Curarin sowohl sauren als alkalischen wässrigen Lösungen durch *Phenol* entzogen wird und empfiehlt, davon für den gerichtlich-chemischen Nachweis dieses Alkaloids Gebrauch zu machen. Da das Curarin nach Behandlung seiner sauren oder alkalischen Lösungen mit Aether und Amylalkohol, Benzol, Petroleumäther und Chloroform vollständig in der wässrigen Flüssigkeit zurückbleibt, so hat man nur nöthig, diesen jetzt zu *neutralisiren* (aus den weiter unten beim Narcein, für welches Salomon das gleiche Abscheidungsverfahren vorschlägt, angegebenen Gründen) und mit ihrem gleichen Volumen Phenol auszuschütteln. Letzteres wird getrennt, verdunstet und der Rückstand mit angesäuertem Wasser ausgezogen. Die filtrirte Lösung neutralisirt man, verdunstet sie vorsichtig zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit absolutem Weingeist, der nun das Alkaloid in ziemlich reinem Zustande hinterlässt. Sollte dieses nicht der Fall sein, so nimmt man noch einmal in angesäuertem Wasser auf und wiederholt die zuletzt angeführten Operationen.

8. Synanthereae.

Santonin. — Farquharson (Brit. med. Journ. Oct. 21) hat Selbstversuche mit Santonin, das er zu 5 und 10 Gran innerlich nahm, angestellt. Die danach beobachteten Erscheinungen waren zunächst Gelbsehen, in 20 Minuten eintretend und 3 Stunden lang zunehmend, dann sich wieder vermindernd, ferner am folgenden Morgen Kopfweh, Uebelkeit und belegte Zunge, sowie vermehrte Diurese mit Xanthurie und Micturition, welche den ganzen Tag über anhielt; der Harnstoff war etwas vermehrt. Bei 10 Gran trat auch Tenesmus ein; Farquharson will auch bei den Versuchen einen psychischen Depressionszustand mit Abnahme des Selbstvertrauens als Folge der Santoninwirkung bei sich beobachtet haben, welche Erscheinung jedoch wohl nur als individuelles Symptom betrachtet werden muss.

Sieveking (Brit. med. Journ. Febr. 18 p. 166) sah bei einem 5j. Mädchen nach 3 Gran Santonin heftiges Erbrechen und einen Nesselausschlag, der sich mit Anschwellung des Gesichtes verband und über den ganzen Rumpf verbreitete, aber unter dem Gebrauche eines warmen Bades wieder schwand, eintreten. Es ist dies unseres Wissens der erste Fall von Idiosyncrasie gegen den in Rede stehenden Stoff.

9. Rubiaceae.

Chinin-Exantheme nach dem inneren Gebrauche von Chinin. — Wir haben in Berücksichtigung wichtigeren toxikologischen Materials den Idiosynkrasien gegen gewisse Medicamente und der daraus resultirenden Erscheinungen keine besondere Aufmerksamkeit gewidmet, glauben aber bei der Anhäufung des auf Chinin-Idiosyncrasien

bezüglichen Materials aus Englischen und Americanischen Zeitschriften davon abgehen und den in dieser Beziehung gemachten Beobachtungen einen kurzen Raum verstatten zu müssen. Es handelt sich überall um das Auftreten eines scharlachähnlichen Exanthems, das unter Jucken und Brennen, sowie unter Anschwellung sich an verschiedenen Theilen entwickeln und über den ganzen Körper sich ausdehnen kann, mit Abschuppung nach Art des Scharlachs endigend und bisweilen ohne Allgemeinerscheinungen, bisweilen mit solchen einhergehend. Der erste Fall dieser Art ist von Garraway (Brit. med. Journ. Oct. 9 1869) beschrieben und betrifft eine Dame, welche plötzlich Oedem des Gesichtes und der Arme und einen erythematösen Ausschlag bekam, dabei Präcordialangst und Aufregung, weil sie sich durch ein von einem Druggist gekauftes Chininpulver in Folge einer Verwechslung vergiftet glaubte. Das Pulver enthielt indess reines Chininsulfat. Oedem und Ausschlag dauerten 3—4 Tage, worauf Desquamation folgte. Die Diagnose der Affection wurde erst gestellt, als Garraway unmittelbar darauf wegen Schwäche der Patientin ein Chininmixtur verordnete und schon 2 Stunden nach der ersten Dosis dieselben Erscheinungen sich wiederholten. Dies gab noch in demselben Jahre W. O. Hemming (ibid. Nov. 13) und J. C. Thorowgood (ibid. Decb. 11) Veranlassung, zwei ebenfalls an weiblichen Individuen beobachtete gleichartige Fälle bekannt zu machen. Dieselben haben im Berichte für 1869 Mittheilung gefunden. Aus dem Jahre 1870 stammen Fälle von Lightfoot (Brit. med. Journ. Jan. 8) und Th. Skinner (ibid. Jan. 22), ebenfalls weibliche Individuen betreffend. Lightfoot's Patientin, eine 46j. nervöse Dame, hatte statt Ferrum et Ammoniacum citricum Chinineisencitrat bekommen und schon $1/2$ Stunden nach der ersten, $1/2$ Gran Chininum citricum entsprechenden Gabe bedeckte sich der ganze Körper unter heftigem Jucken, Präcordialangst, Ohrensausen, Kopfschmerz, intensiven Durst, Oedem des Gesichtes, besonders der Augenlider und der Oberlippe, mit einem *papulösen* Ausschlag; dieser verschwand in 3 Stunden, worauf sich die übrigen Erscheinungen in 24 Stunden verloren und sich die Desquamation in 48 Stunden vollendete. Dieselbe Affection war schon früher einmal nach Chinin aufgetreten. In Skinner's Falle wurden Chininpillen gegeben, jede von $1/4$ Gran und nach der zweiten Pille kam es zu Frost, Hitze, Fieber und dem Exanthem. Hier soll die Abschuppung erst in 3 Monaten vollendet gewesen sein. Die Patientin, welche schon früher nach Chinin 2mal in derselben Weise erkrankt war, hatte die nämliche Idiosynkrasie gegen Strychnin, doch dauerte hier die Desquamation nicht so lange.

Der erste Fall von Idiosyncrasie gegen Chinin, welcher bei einem Manne beobachtet wurde, ist von A. Brayton Ball in der New York med. Gazette berichtet. In demselben handelt es sich um wesentlich grössere Dosen, da das in überzuckerten Pillen angewendete Mittel gegen vermeintliches Malariafieber gegeben wurde. Der Kranke erhielt zunächst 6 Gran Chininsulfat und bekam nach

einigen Stunden an den Händen Jucken und Brennen, sowie das scarlatinöse Chininexanthem, das am folgende Tage auch an den Füssen und Beinen und am dritten am Rumpfe sich entwickelte. Nachdem der Ausschlag 2 Tage gestanden, begann er zu desquamiren, was in wenigen Tagen vollendet war. Während bei diesem ersten Anfalle Allgemeinerscheinungen nicht eintraten, kam es 14 Tage später, wo der Kranke abermals 6 Gran Chinin nahm, zu solchen in der Weise, dass ein fieberhafter Zustand mit starkem Zungenbeleg sich gleichzeitig mit der Hautröthung einstellte, der Ausschlag verlief im Wesentlichen ähnlich, doch dauerte die Reconvalescenz fast 14 Tage. 15 Tage nach vollendeter Genesung nahm Pat. aufs Neue Chinin und zwar dieses Mal 10 Gran, worauf sich nach einigen Stunden eine heftige Anschwellung der Zunge unter viel intensiveren Fiebererscheinungen entwickelte und wiederum der Ausschlag in gleicher Weise wie früher eintrat. Mehrere Jahre vorher hatte der Kranke Chinatinctur als tonisirendes Mittel erhalten und ebenfalls das erwähnte Exanthem bekommen, das von einem Arzte geradezu als Scharlach angesehen war.

Ueber den schädlichen Einfluss grosser Gaben Chinin gibt Binz (Deutsche Klin. 46) eine Zusammenstellung älterer und einiger eigener Beobachtungen, worunter das Vorkommen von Dysurie und Schwerhörigkeit bei einem 72j. Manne nach 3,4 Grm. chlorwasserstoffsaurem Chinin und von excessiver Depression der Herzthätigkeit bei einem an Lungenentzündung leidenden Manne hervorzuheben ist.

Nachweis des Emetins. — Das Alkaloid der radix Cephaëlis Ipecacuanhae hat Eugen Pander (Lit. Vzchn. No. 35) in forensisch-chemischer Hinsicht untersucht. Da die Brechwurzel nicht nur als Medicament bei verschiedenen Erkrankungen benutzt, sondern in grösseren Dosen auch als Brechmittel in Vergiftungsfällen angewandt wird, so kann ihre Gegenwart im Untersuchungsobject den Gerichtschemiker irre führen, indem sie einerseits alkaloidische Reactionen bedingt, dann aber auch Reactionen anderer, als Gift genommener Alkaloide verdeckt. Es ist daher von Interesse zu wissen, ob und in welchen Organen des Körpers Emetin nachgewiesen werden kann, und wie viel von diesem Stoff im Bejahungsfalle dazu mindestens erforderlich ist.

Bezüglich der Identitätsreactionen des Emetins wurde festgestellt, dass das Fröhde'sche Reagens (molybdänsäurehaltige conc. Schwefelsäure) als das empfindlichste angesehen werden muss. Es bewirkte noch bei $^{1}/_{100}$ Milligrm. des Alkaloids eine Röthung, welche bald in Grün überging; selbst bei $^{1}/_{150}$ Milligrm. war noch ein röthlicher Schimmer zu bemerken. Reine conc. Schwefelsäure rief noch mit $^{1}/_{150}$ Milligrm. des Alkaloids eine bräunliche, in's Grünliche spielende Färbung, Erdmann's Reagens (salpetersäurehaltige Schwefelsäure) noch bei $^{1}/_{100}$ Milligrm. eine grüngelbe Färbung hervor. Von den allgemeinen Alkaloid-Reagentien erwiesen sich Kaliumwismuthjodid, Kaliumkadmiumjodid, Jodjodkalium, Pikrinsäure und Phosphormolybdänsäure als etwa gleich empfindlich, indem sie eben noch $^{1}/_{50}$ Milligrm. in 25000facher Verdünnung durch

Trübungen oder Niederschläge anzeigten. Bei der Prüfung des störenden Einflusses anderer Alkaloide stellte sich heraus, dass die Erkennung des Emetins durch Fröhde's Reagens bei Gegenwart von Brucin nicht gelingt, wenn letzteres in zehnfach grösserer Menge vorhanden ist; dagegen beeinträchtigt Emetin die Brucin-Reactionen nicht. Emetin und Strychnin stören, wenn sie zusammen vorkommen, ihre beiderseitigen Identitätsreactionen nicht. Coffeïn hindert die Erkennung des Emetins nicht, aber ersteres lässt sich neben Emetin nur nachweisen, wenn es im Ueberschuss vorhanden ist.

Die Abscheidung des Emetins aus den organischen Materien bewirkte der Verf. ganz in der beim Brucin (vergl. S. 547) angegebenen Weise. Die Versuche ergaben, dass das Alkaloid in allen Organen der damit vergifteten Thiere, am besten im Magen, in der Leber und im Blut, nachgewiesen werden kann. Es zeigte sich ferner, dass das Alkaloid wenigstens theilweise durch die Nieren eliminirt wird, denn in den von einer Katze, 2 mal 24 Stunden nach subcutaner Beibringung von 50 Milligrm. Emetin, gelassenen Harn konnten noch Spuren des Giftes nachgewiesen werden. Die Auffindung des Alkaloids in den Organen der damit vergifteten Katzen gelang bei einer Dosis von 100 Milligrm; einzelne Organe gaben sogar die Emetinreaction schon nach Verabreichung von nur 50 Milligrm. Der Fäulnissprocess zersetzt das Emetin, wenigstens konnten 2 Milligrm. Emetin, die mit 100 Cub.-Cent. Blut einer dreimonatlichen Fäulniss überlassen waren, nicht mehr nachgewiesen werden.

Das Emetin für die unternommenen Versuche war vom Verf. zum Theil selbst nach der Lefort'schen Methode aus Brechwurzel dargestellt worden. Die Ausbeute betrug nur 1,1 %.

10. Menispermeae.

Nachweis des Pikrotoxins im Bier. — Von Ch. Blas, Professor der Pharmacie an der Universität Löwen (aus dem Journ. de pharmac. d'Anvers durch Journ. de Chim. médicale, de Pharmac. et de Toxicol. 1870. 5e sér. VI, p. 396 u. 452) sind eingehende Untersuchungen über den Nachweis des Pikrotoxins im Bier ausgeführt worden. Das Verfahren, dessen sich der Verfasser zur Abscheidung des Pikrotoxins bediente, besitzt seinen Versuchen zufolge Vorzüge vor den von Schmidt (vergl. dies. Jahresber. für 1863 p. 36) und Köhler (vergl. dies. Jahresber. für 1867 p. 528) angegebenen Methoden. Er verdunstete etwa 6 Liter des zu prüfenden Bieres, um den Weingeist zu verflüchtigen und die Flüssigkeit zu concentriren. Den Rückstand übersättigte er nach dem Erkalten mit Soda und schüttelte ihn zweimal mit einem Zehntel seines Volumens Aether aus. Aus der alkalischen Lösung geht kein Pikrotoxin in den Aether über, wohl aber das Hopfenbitter oder etwa vorhandene Alkaloide. Nach Entfernung des Aethers wurde das Bierresiduum

mittelst Essigsäure sauer gemacht und nun wiederholt mit neuen Mengen Aethers geschüttelt. Dieser nimmt jetzt das Pikrotoxin auf und hinterlässt es beim Verdunsten. Der zurückgebliebene Rückstand, der indess nur dann auf Pikrotoxin untersucht zu werden braucht, wenn er bitter schmeckt, wurde im Wasserbade getrocknet und in schwachem mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuertem Weingeist aufgenommen. Die filtrirte Lösung wurde als dann theils auf Uhr-, theils auf Object-Gläschen verdunstet. Zeigten die Rückstände unter dem Mikroskop keine characteristischen Krystalle, so wurden sie vereinigt, nochmals dem nämlichen Verfahren unterworfen mit der Abänderung, dass man die Stärke des Weingeists änderte und die Essigsäure fortliess. Gewöhnlich krystallisirte jetzt das Pikrotoxin. War es nicht der Fall, so löste der Verfasser nach einem Vorschlage von Depaire wieder in Weingeist auf, fügte zur Lösung Wasser und ein wenig Schwefelsäure, verdunstete dann im Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Weingeists, filtrirte und schüttelte die wässrige Losung mit Aether aus, der nun das Pikrotoxin im reinsten Zustande hinterliess. Die Identität der Krystalle wird durch mikroskopische Beobachtung ihrer Form festgestellt. Diese gleicht ein wenig einem Fächer, dessen Strahlen nach dem Ende hier meistens nochmals getheilt sind. Bisweilen zeigen die Krystalle auch Aehnlichkeit mit einer Waizengarbe. Als weitere Merkmale dienen dann die Schwerlöslichkeit in Wasser und selbst in Aether, die Leichtlöslichkeit in Weingeist, der bittere Geschmack und ganz besonders die physiologische Wirkung auf Fische. Die chemischen Identitätsreactionen hält der Verf. nicht für genügend characteristisch, diejenige von Langley (vergl. dies. Jahresber. f. 1870 p. 612) nicht ausgenommen.

Die Idee, die Wirkung des Pikrotoxins auf Fische zur Constatirung dieses Giftes zu benutzen, rührt von Depaire her, welcher einen von Blas benutzten Bericht über die Anwendung der Kokkelskörner bei der Bierbereitung der Académie royale de médicine de Belgique vorgelegt hat. Man setzt zu diesem Zweck zwei Fische von etwa 200 Grm. Gewicht in zwei offne Gefässe, deren jedes ungefähr 2 Liter Wasser enthält. In das eine Gefäss schüttet man nun die Lösung des zu prüfenden Rückstandes, die man durch Aufnehmen desselben in Weingeist und Kochen mit Wasser bis zur Verflüchtigung des Weingeists bereitet hat, während der andere Fisch zur Vergleichung in dem reinen Wasser bleibt. Enthielt der aus dem Bier isolirte Rückstand wirklich Pikrotoxin, so wird der seiner Wirkung ausgesetzte Fisch sich nach einer gewissen Zeit auf den Rücken legen und sterben.

Zur Begründung und weiteren Beleuchtung seiner Methode hat Blas dann noch eine Reihe von Versuchen angestellt: zunächst über die Aufnahme des Pikrotoxins durch Aether aus alkalischer und saurer Lösung, worüber bisher sich widersprechende Angaben vorlagen; dann über das Verhalten des Lupulins zum Aether unter den nämlichen Bedingungen; über die kleinste Menge von Pikrotoxin, die erforderlich ist, um bei Anwendung des Verfahrens noch

Krystalle zu liefern und eine Wirkung auf Fische hervorzubringen; über die Menge von Kokkelskörner, welche nöthig ist, um einen bestimmten Volumen Bieres eine noch erträgliche Bitterkeit zu ertheilen; endlich über die physiologische Wirkung einer Abkochung von Hopfen auf Fische.

Bezüglich des Verhaltens des Pikrotoxin zum Aether wurde festgestellt, dass dasselbe aus alkalischer Lösung gar nicht, aus neutraler Lösung gut, aus saurer aber noch leichter aufgenommen wird. Hopfenbitter dagegen geht aus allen drei Lösungen in Aether über, aber leichter aus saurer als aus alkalischer Lösung; es bedarf ausserdem, um vollständig aufgenommen zu werden, einer grösseren Menge Aethers, als das Pikrotoxin. Wenn man daher nach des Verf. Methode das eingedunstete Bier zuerst im alkalischen Zustande mit Aether behandelt, so kann es leicht vorkommen, dass dadurch nicht aller Bitterstoff entfernt, also nachher aus saurer Lösung mit dem Pikrotoxin zusammen erhalten wird.

Aus diesem Grunde war es nothwendig, zu untersuchen, ob das Hopfenbitter auf Fische wirke. Es zeigte sich bei zwei in der oben beschriebenen Weise angestellten Versuchen, wobei einmal eine Abkochung von 1 Grm., und das andre Mal von $2^1/_2$ Grm. Hopfen angewendet wurde, völlig wirkungslos.

Die physiologischen Versuche mit Kokkelskörnern ergaben, dass zum mindestens die Abkochung von 2 Grm. Kokkelskörnern oder eine Auflösung von 1 Centigrm. Pikrotoxin (beide Mengen entsprechen ungefähr einander) erforderlich ist, um einen Fisch von 2—300 Grm. Gewicht innerhalb einer Zeit zu tödten, die zehn und mehr Stunden betragen kann.

Da sich nun ferner zeigte, dass zu einem Liter süssem Bier oder einem Liter reinen oder schwach zuckerhaltigen Wassers höchstens die Abkochung von $^1/_2$ Grm. Kokkelskörnern gesetzt werden darf, wenn die mitgetheilte Bitterkeit noch erträglich bleiben soll, so wird also ein Bier, selbst wenn es seine ganze Bitterkeit dem Pikrotoxin verdankt, von diesem doch nicht mehr enthalten können als in je einem Liter die einem halben Gramme Kokkelskörnern entsprechende Menge ($2^1/_2$ Milligrm.). Man erkennt hieraus, dass zur Untersuchung verdächtigen Biers allermindestens 4 Liter, ja mit Rücksicht auf den unvermeidlichen Verlust 6 Liter in Arbeit genommen werden müssen, wenn die physiologische Probe Aussicht auf Erfolg gewähren soll.

Im Weiteren hat dann der Verf. noch seine Methode bezüglich ihrer Brauchbarkeit verglichen mit den Methoden von Köhler (s. oben) und Depaire. Das Verfahren, welches Letzterer in dem oben erwähnten Bericht beschrieben hat, ist im Wesentlichen folgendes: Man versetzt das verdächtige Bier, ohne es zu concentriren, mit Kochsalz in der Menge von 360 Grm. auf jedes Liter, schüttelt, um Lösung herbeizuführen, filtrirt die durch das Salz ausgeschiedenen extractivstoff- und harzartigen Materien ab und erschöpft das Filtrat durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether, von dem die schwere salinische Flüssigkeit weniger zurückhält, als das reine

Bier. Den Verdunstungsrückstand des Aethers löst man in Weingeist, versetzt die Lösung mit etwa 15 Cub.-Cent. Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure, erhitzt hierauf eine halbe Stunde im Wasserbade, filtrirt nach dem Erkalten, schüttelt nun mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den etwa gebliebenen krystallinischen, bitter schmeckenden Rückstand nöthigenfalls noch einmal aus Weingeist um.

Das Ergebniss der vergleichenden Prüfung war, dass es zwar mit Hülfe aller drei Methoden aus einer Mischung von 2 Litern reinem Bier mit einer Abkochung von 4 Grammen Kokkelskörnern Krystalle von Pikrotoxin zu erhalten und das Gift auch durch die physiologische Wirkung auf Fische zu constatiren, dass aber beides am wenigsten gut mittelst der Methode von Köhler gelang. Dieses Resultat ist in Uebereinstimmung mit der Angabe von Ganss (vergl. Jahresber. f. 1870 p. 611), dass Köhler's Methode einen grossen Verlust an Pikrotoxin herbeiführe, weil ein beträchtlicher Theil desselben in den Bleiniederschlägen und in der zur Klärung dienenden Thierkohle stecken bleibe. — Bei Befolgung der Methode von Depaire war der pikrotoxinhaltige Verdunstungsrückstand des Aethers am wenigsten gefärbt und daher am leichtesten zu reinigen. Der Verf. räumt ihr daher den Vorzug ein, wenn es sich lediglich um Auffindung des Pikrotoxins handele. Habe man indess bei der Untersuchung auch auf Alkaloide und andere bittere Pflanzenstoffe Rücksicht zu nehmen, so verdiene seine eigne Methode bevorzugt zu werden, die ausserdem derjenigen von Depaire noch darin überlegen sei, dass sie viel weniger Zeit in Anspruch nehme. Während nämlich die von ihm empfohlene Verdunstung des Bieres in einigen Stunden ausgeführt werden könne, erfordere die Filtration des mit Kochsalz gesättigten und in Folge davon einen sehr klebrigen Niederschlag suspendirt enthaltenden Bieres oft mehrere Tage.

Wenn das Bier, nachdem es nach der Methode von Blas im alkalischen und angesäuerten Zustande mit Aether ausgeschüttelt ist, noch einen ausgesprochen bitteren Geschmack besitzt, was man am leichtesten erkennt, wenn man zuvor den Aether durch Erwärmen ausgetrieben hat, so ist der Verdacht gegründet, dass andere bittere Pflanzenstoffe zugegen sind, insbesondere *Salicin*, *Quassiin* oder *Menyanthin*. Diese Bitterstoffe werden durch Aether weder alkalischen noch sauren wässrigen Lösungen entzogen. Um sie nachzuweisen, kann man das Bier zunächst mit Bleiessig ausfällen und darauf das mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Filtrat mit Gerbsäure versetzen. Entsteht ein Niederschlag, so schliesst derselbe die Bitterstoffe ein. Man erwärmt denselben mit Weingeist und Bleioxydhydrat und filtrirt nach beendeter Zersetzung. Das weingeistige Filtrat enthält nun lediglich die Bitterstoffe, welche dann mit Hülfe ihrer Special-Reactionen erkannt werden können.

11. Ranunculaceae.

Aconitum septentrionale. — Mit der Wurzel der von Kölle also benannten blau blühenden Varietät von *Aconitum Lycoctonum*, welche 1868 in Norwegen gesammelt war, hat C. v. Schroff jun. ausgedehnte toxicologische und chemische Versuche angestellt. Dieselben sind von ihm nebst anderen Experimenten über die von Hübschmann dargestellten Alcaloide Napellin und Lycoctonin, sowie Mittheilungen über die pharmacognostischen und pharmacologischen Verhältnisse verschiedener, in der chinesischen Medicin gebräuchlicher Aconitknollen und der früher schon von Schroff sen. beschriebenen Wurzel von Aconitum heterophyllum in einer besonderen Schrift (Lit.-Verz. No. 31) veröffentlicht. Da bereits in dem Berichte über Pharmacognosie der chemische und botanische Theil dieser Arbeit Berücksichtigung gefunden hat, muss sich unser Referat auf die Mittheilnng der toxicologischen Resultate Schroff's beschränken. Hiernach wirkt zufolge der mit alkoholischem Extract der Wurzel von Aconitum septentrionale an Fröschen, Kaninchen und Menschen angestellten Experimente dieselbe in gleicher Weise wie die Wurzel der gelbblühenden Varietät, aber bedeutend stärker giftig, so dass das in Frage stehende Extract sich dem deutschen Aconitin an Wirksamkeit gleich stellt, indem es Frösche zu 1, Kaninchen zu 4 Grm. tödtet. Bei Thieren ruft es lähmungsartige Schwäche und eine starke Depression des Herzens hervor, welches in der Diastole stillsteht; das Rückenmark wird nicht primär afficirt und die Muskelcontractilität bleibt länger erhalten als die Nervenreizbarkeit. Eine scharfe Wirkung ist durchaus nicht vorhanden und bei der Section findet sich auch nach interner Verabreichung keine Entzündung im Tractus, ebenso fehlt Salivation bei Lebzeiten.

Die Hübschmann'schen Alcaloide wirkten beide nach Art des Aconitins, jedoch unverhältnissmässig schwächer. Vom Napellin wurden drei Sorten versucht, von denen die beiden älteren die dritte dreimal an Wirksamkeit übertrafen. Durch 4 Dgrm. der ersteren wurden Kaninchen in 42 Minnten getödtet. Schroff glaubt, in ersterem das von Hübschmann aus Aconitum Napellus isolirte Nebenalcaloid, welchem der Entdecker den Namen *Napellin* beilegte, vor sich zu haben, in dem letzteren dagegen das aus Lycoctonum gewonnene *Acolyctin*, welches Hübschmann später mit dem Napellin identificirte. Indessen bleibt auch der Umstand bemerkenswerth, dass nach der eigenen Angabe Schroff's das letzte Präparat bei weitem unreiner war als die ersten, so dass vielleicht diese Differenzen der Wirkung aus dem verschiedenen Grade der Reinheit sich erklären liessen, selbst wenn sämmtliche Sorten aus der nämlichen Aconitspecies dargestellt wären. Noch viel schwächer erwies sich das *Lycoctonin.* Allen drei Alcaloiden ging die lähmende Wirkung auf das Herz völlig ab und pulsirte das Herz bei den damit vergifteten Fröschen noch viele

Stunden nach dem Erlöschen der Respiration und der Nerventhätigkeit fort.

Interessant ist, dass in einem von Krueg angestellten Selbstversuche mit Napellin sich unter den Aconitinsymptomen auch die schmerzhaften Empfindungen im Bereiche des Trigeminus einstellten, welche Schroff sen. schon früher beobachtet hat. Bei Krueg bedingten 3 Cgrm. älteres Napellin bitteren und zusammenziehenden, an der Zungenspitze 1/2 Stunde anhaltenden Geschmack, in 20 Minuten Eingenommenheit des Kopfes, schwach brennendes Gefühl im Oesophagus, von unten heraufgehend, Sinken des Pulses um 4 Schläge, nach 1/2 Stunde leises Klopfen in den unteren Schneidezähnen, Stechen im linken Scheitel, Druck über dem Stirnbein, nach weiteren 6 Minuten Klopfen an der Incisura supraorbitalis und am Foramen infraorbitale, Kälte der Wangen und Brechneigung, nach 75 Min. Prickeln auf der Stirn und an den Lippen, weiteres Sinken des Pulses, später Kriebeln am ganzen Körper und mässige Pupillenerweiterung; Abgeschlagenheit und Unlust zur Arbeit noch nach 4 Stunden. Dieselbe Gabe Lycoctonin machte ausser etwas Erhöhung der Pulsfrequenz keine Symptome 1 Dgrm. Extractum Aconiti septentrionalis machten bei K. den Puls etwas langsamer, 2 Dgrm. bewirkten ausserdem drückendes Gefühl in der Kopfschwarte, leichte Eingenommenheit des Kopfes und Völle im Magen, 3 Dgrm. ausserdem Irregularität und Kleinheit des Pulses. Auf Trigeminus und Pupille wirkten sie nicht. Die Folgerung, welche Schroff jun. aus seinen Versuchen zieht, dass weder das deutsche Aconitin noch die Hübschmann'schen Alcaloide die Wirkung von Aconitum lycoctonum bedingen, weil dieselben dem Extracte an Giftigkeit nachstehen, erscheint völlig gerechtfertigt und muss dieselbe auf das von ihm dargestellte neue Lycoctonum-Alcaloid, das selbst in unreinem Zustande zehnmal stärker als das Extract wirkt, bezogen werden. Ueber die Darstellung und chemischen Verhältnisse dieses Stoffes ist Näheres in dem pharmaceutischen Theile dieses Berichtes mitgetheilt.

Was andere Species von Aconitum anlangt, so giebt Schroff jun. von Aconitum Napellus an, dass auch die auf Urgebirgen gewachsenen Wurzeln die gleiche Activität wie die auf Kalkgebirgen gesammelten zeigen, und dass selbst aus 33jähr. Wurzeln ein kräftiges Extract gewonnen werden kann.

Das aus Aconitextract nach dem Verfahren von Dragendorff dargestellte Aconitin erwies sich als stärker giftig wie das Alcaloid, was der Verf. dem Umstande zuschreibt, dass ersteres mit Pseudaconitin mehr oder weniger gemengt sei.

Von dem *Aconitine pure* von Morson lagen dem Verfasser zwei Proben vor, eine krystallisirte und eine amorphe, welche beide die früher von Schroff sen. angegebene Intensität und Qualität zeigten, die krystallisirte Modification übertraf die amorphe an Activität.

Von den vier in der Wiener Sammlung sich befindenden Chinesischen Aconitknollen konnte nur eine zur toxicologischen Prüfung

verwendet werden. Es war dies die von Tatarinov als *Radix aconiti japonici* und von Hanbury als *Chucu woo* bezeichnete Art, welche in ihrem Aeussern und in ihrem anatomischen Bau mit Napellusknollen grosse Aehnlichkeit hat, jedoch mehr eiförmig ist und keine oder nur sehr feine Längsrunzeln zeigt. Dieselbe ist nach den mit dem Extract angestellten Versuchen in ihrer Giftigkeit dem Aconitum Napellus überlegen und stellt sich in der Reihe der scharfwirkenden Aconitspecies zwischen Aconitum Napellus und Aconitum ferox.

Aconitine crystallisée. — Mit diesem im pharmaceutischen Theil des Jahresberichts p. 294 erwähnten Körper haben Gréhault und Duquesnel (Compt. rend. LXIII. Juill. 17. p. 209) an Fröschen und Kaninchen experimentirt und soll derselbe in Dosen von $^1/_{10}$ Mgrm. beim Frosche und von 1 Mgrm. beim Kaninchen wie Curare die Nervenendigungen lähmen, in grossen Dosen (1 Mgrm. beim Frosche) Herzstillstand bedingen.

Aconitum Napellus. — Eine Vergiftung mit *Fluid Extract of Aconite*, von welchem 25 Tropfen aus Versehen innerlich genommen wurden, beobachtete Brown (Boston med. and surg. Journ. July 21. 1870. p. 41) bei einer 31jährigen Frau. Der Fall verlief unter Anwendung von Brechmitteln und Opium in 4 Stunden günstig; die Symptome bestanden dabei in Blässe des Gesichtes, Magenschmerzen, Pupillenerweiterung, Kühle der Extremitäten, äusserst schwachem und langsamem Pulse, verlangsamtem Athem, Dyspnoe, Trockenheit im Halse, Nebelsehen, klonischen Krämpfen und wilden Bewegungen der Arme und Hände; Sprechen und Schlucken war beschwerlich. Das die Vergiftung bedingende Präparat war das aus den Sturmhutknollen bereitete Fluid Extract von Parker und Duffield.

In Crewe (Pharm. Journ. and Transact. 1870. p. 307) kam eine tödtliche Vergiftung einer an Rheumatismus leidenden Dame vor, welche aus Versehen eine zu äusserlichem Gebrauche bestimmte Mischung von Chloroform und Aconit innerlich nahm; nähere Details fehlen.

Zwei Fälle von Aconitvergiftung werden durch James St. Clair Gray (Glasgow med. Journ. Aug. p. 492) berichtet. Eine Amme erhielt aus Versehen 70 Gran Aconittinctur, wonach sie alsbald ein Gefühl von Schwere im Magen und von Abgestorbensein und Kriebeln in Lippen, Zunge und Kehle bekam. Trotzdem dass gleich Senf als Brechmittel gereicht wurde, verschlimmerte sich der Zustand, das Kriebeln machte sich auch an Händen, Armen und Beinen bemerklich, die Pupillen erweiterten sich bedeutend, das Athmen wurde unregelmässig und zeitweise seufzend, der Herzschlag ebenfalls irregulär, schwach und langsam, die Hauttemperatur sank und es bildete sich eine Gänsehaut, daneben profuser Schweiss; die Kranke konnte nicht sehen und glaubte, dass ihr Athmen aufhöre und ihr Herz stillzustehen beginne. Ganz dieselben Erscheinungen, nur in etwas milderem Grade traten bei einem Manne auf, der von der fraglichen Tinctur, um dieselbe zu

probiren, 50 Gran genommen hatte. Bei der Schwersterkrankten kam es auch zu Zuckungen der Gesichtsmuskeln, Schlingbeschwerden und Störungen der Articulation. Bei beiden Patienten scheint die Darreichung von Brechnusstinctur in Verbindung mit Wein und kohlensaurem Ammoniak von wesentlichem Nutzen gewesen zu sein. In 6 Stunden schwanden die Sehstörungen und die Pupillenerweiterung, einige Stunden später wurden Puls und Respiration wieder regelmässig und nach einem ruhigen Schlafe hinterblieb am folgenden Tage nur noch etwas Kriebeln in den Fingerspitzen. Als ein eigenthümliches Symptom, welches bei der Patientin allein hervortrat, sind Gefühle in der Haut und in den Muskeln hervorzuheben, indem die Kranke die Empfindung hatte, als ob die Haut an einzelnen Stellen emporgehoben und gezerrt werde und als ob eine fremde Person mit Gewalt ihre Beine vom Körper zu reissen versuche, welche Symptome vielleicht auf schmerzhafte Muskelcontractionen zu beziehen sind, von denen übrigens die Mittheilung selbst Nichts vermeldet.

12. Papaveraceae.

Vergiftung mit Opium und Morphin. — Der *Antagonismus des Opiums und der Belladonna* wird aufs Neue in verschiedenen Vergiftungsfällen bestätigt. J. J. Carter (Philad. medic. Times. May 1. p. 277) beschreibt einen Fall von Selbstvergiftung eines Mannes, in welchem Zinkvitriol kein Erbrechen hervorrief, und als die Magenpumpe keine nach Opium riechende Flüssigkeit zu Tage förderte, zu dem ambulatary treatment und zu der subcutanen Injection von Atropin übergegangen wurde; indessen vermochte weder die erstere noch die Einspritzung von $^1/_{30}$ und später noch von $^1/_{60}$ Gran Atropinsulfat den Eintritt des Comas zu verhindern. Nichtsdestoweniger wurde mit den Atropininjectionen fortgefahren, deren noch 10 von $^1/_{30}$ Gran in Anwendung kamen und zwar mit dem Erfolge, dass nach der fünften Injection die vorher stark contrahirte Pupille sich erweiterte und dass der Patient nach Verlauf von 15 Stunden wieder mit seiner Umgebung zu conversiren im Stande war.

Wie selbst grosse Gaben von Atropin bei Opiumvergiftung vom Organismus tolerirt werden, zeigt eine Mittheilung von Murdock (New York med. Rec. Oct. 2 p. 343). Dieselbe betrifft die Selbstvergiftung einer Frau, welche in einem Zustande von Melancholie $1^1/_2$ Drachmen Laudanum verschluckte. Dieselbe erhielt, nachdem durch die Magenpumpe kein Mageninhalt entleert werden konnte, 2 Stunden nach der Einführung des Giftes eine einmalige subcutane Injection von $^1/_4$ Gran Atropinsulfat, worauf sich sofort die Pupille erweiterte und wonach auch in $^1/_2$ Stunde die Respiration sich wesentlich gebessert haben soll. Das Bewusstsein kehrte indess erst mehrere Stunden später zurück. Murdock bemerkt offenbar mit Recht, dass die Dosis Atropin zu hoch gegriffen sei, und dass,

wenn man das Mittel als Antidot verwenden wolle, dies besser in kleinen, wiederholten Dosen geschehe.

In einem Falle von Alden (Philad. med. Times May 15) erfolgte die Genesung einer Dame, welche 12—15 Gran Morphinum sulfuricum in Clystier genommen und vollkommen bei sich behalten hatte, ebenfalls unter der Belladonnabehandlung, doch war erst am 4. Tage die Kranke wiederhergestellt und liess sich nicht sofort ein günstiger Effect der Belladonna erkennen, wonach anfangs sogar die Neigung zum Schlafe gesteigert schien und die Pupille nicht afficirt wurde.

Dass Vergiftungen mit Morphin und Opium auch ohne Anwendung von Belladonna oder Atropin günstig verlaufen können, wird von mehreren Seiten bestätigt. In einem von Model (Bayr. ärztl. Intelligenzbl. 46 p. 572) ausführlich beschriebenen Falle hatte eine an maniakalischen Anfällen leidende Putzmacherin durch ein grobes Missverständniss seitens ihrer Verwandten 12 Morphinpulver, entsprechend 18 Cgrm. Morphium aceticum, in einer Nacht bekommen und war am folgenden Morgen kaum athmend und fast pulslos im Bette gefunden. Der Arzt leitete sofort die künstliche Respiration ein, brachte durch den gewaltsam eröffneten Mund Tanninlösung in den Magen, später auch schwarzen Caffee und Wein, applicirte Eisumschläge auf den Kopf und mittelst einer Spritze einen kalten, kräftigen Wasserstrahl auf die Stirn. Erst nach $1^1/_2$ Stunden zeigte sich das erste Lebenszeichen, indem die Kranke nach einer derartigen Douche unter einem tiefen Seufzer sich im Bette aufrichtete und dann freilich wieder in ihren alten Zustand zusammensank, später folgten auf jede Douche ähnliche Lebenszeichen und nach $2^1/_2$ Stunden konnte von der künstlichen Respiration Abstand genommen werden. Die Erholung erfolgte ziemlich rasch, nur die Pupillenverengung blieb noch einen Tag über bstehen. Obstination und Ischurie folgten nicht. Bemerkenswerth ist, dass die Kranke mehrere Tage nach der Vergiftung in hohem Grade ruhig war, während später freilich die geistige Störung wieder hervortrat.

In einem zweiten, von Olivier (Gaz. des Hôp. 32 p. 124) im Hospice général zu Rouen beobachteten Falle war die Genesung so zu sagen eine spontane. Hier hatte ein Kranker ein Liniment aus 50 Grm. Oel und Opiumtinctur, welche etwa 1,18 Grm. Opiumextract entsprach, im Clysma erhalten, worauf nach 10 Minuten Betäubung und Jucken im Gesicht, dann nach 2 Stunden Agitation mit nachfolgender Depression und Sopor eintrat; am folgenden Morgen, wo man zuerst Versuche zur Entfernung des Giftes durch Injectionen in das Rectum machte, war das Bewusstsein schon einigermassen wieder zurückgekehrt und die dargereichten Medicamente Chinin und schwarzer Caffee scheinen ohne besonderen Effect auf den Verlauf der Intoxication gewesen zu sein, die sich in zwei bis drei Tagen gewissermassen von selbst günstig beendigte. Diurese erfolgte erst am zweiten Tage nach der Vergiftung, wobei ein gelinder Grad von Albuminurie beobachtet wurde. Dass letztere,

wie Olivier annimmt, zum Bilde der Opiumvergiftung sich ähnlich verhalte wie zur chronischen Silber- oder Bleiintoxication, ist sehr zu bezweifeln.

In gerichtlich-medicinischer Hinsicht ist eine von Ferris (Brit. med. Journ. Nov. 11. p. 555) beschriebene Morphinvergiftung interessant, weil sich in dem betreffenden Falle ganz abnorme Erscheinungen entwickelten, die viel eher an Strychnin als an Opium erinnern. Die an Neuralgien leidende und im mittleren Lebensjahre stehende Patientin nahm 25 Tropfen als den Rest einer als Lösung von schwefelsaurem Morphin von einem Chemist verabfolgten Mixtur und bekam eine halbe Stunde darauf Krämpfe der Gesichtsmuskeln und der Arme, später auch der Beine und des Nakkens, welche sich von da ab anfallsweise in verschiedenen Zeiträumen wiederholten und mit denen sich Schwerathmigkeit, Schmerzen hinter dem Brustbein, im Abdomen und längs der Wirbelsäule, Kriebelgefühl in den Extremitäten, als wenn Würmer darin wären, Pupillenverengung und Gesichtshallucinationen, als wenn rothe und grüne Körper vor den Augen flottirten, verbanden. Die Krämpfe verschwanden nach etwa drei Stunden, während die Pupillencontraction erst am folgenden Tage wich. Neigung zum Schlafe war während der ganzen Zeit nicht vorhanden. Der Fall würde noch ein grösseres Interesse haben, wenn die Stärke der Morphinlösung genau bekannt gewesen wäre. Wahrscheinlich war jedoch in dem genommenen Reste von auscrystallisirtem oder ungelöst gebliebenem Morphinsulfat vorhanden. Ferris erinnert bei Mittheilung dieses Falles daran, dass Guy über den Tod des von Palmer vergifteten Cook der Ansicht ist, es sei dieser nicht an Strychninvergiftung, sondern durch die von Palmer dargereichten 3 Gran Morphin erfolgt, welche in abnormer Weise zu Tetanus Veranlassung gegeben. (?)

Kersch (Memorab. 1, 2) beschreibt in einer Studie über die Wirkung des Morphins drei Fälle von Opiumvergiftung, welche ihm in Prag bei Kindern unter 2 Jahren vorgekommen sind. Von den sämmtlich günstig verlaufenen Intoxicationen waren 2 dadurch veranlasst, dass den Kindern ein Opiat in dem einen Falle der dort unter dem Namen Johannissaft gebräuchliche Syrupus Diacodion, in dem andern ein Absud von Mohnköpfen als Schlafmittel verabreicht wurde. In dem dritten Falle erhielt ein Kind von einer Mixtur aus $^1/_2$ Gran Morphium aceticum und $^1/_2$ Unze Aqua destillata durch Versehen des Kindermädchens statt einzeln zu verabreichender Tropfen mehrere Theelöffel voll. Die Erscheinungen erinnerten in allen Fällen sehr an diejenigen von Hydrocephalus acutus, namentlich bestand überall Pupillenerweiterung und eigenthümliches Rotiren der Augäpfel. Chinin schien von günstiger Wirkung. Die von Kersch ausgeführten Experimente an Hunden, bei denen sich 1—1,2 Grm. als tödtliche Dosis erwiesen, bringen zu dem über Meconismus Bekannten nichts wesentlich Neues, und wollen wir nur noch hervorheben, dass Kersch die primäre Wirkung des Opiums als auf die peripherischen Nerven gerichtet

ansieht, weil bei subcutaner Application von Morphin bei Menschen, wenn dieselbe am Vorderarm oder Unterschenkel vorgenommen wird, sich sowohl Anästhesie in der Umgebung der Einstichstelle als 1—2 Tage anhaltende Parese einstelle, und weil nur auf die interne, nicht aber auf die subcutane Anwendung von Opium Obstipation erfolge.

Nachweis des Opiums. — Auf Veranlassung von Almén in Upsala hat Jos. Brandberg (aus Upsala Läkareförenings Förhandlingar Bd 5. p. 671 durch N. Jahrb. d. Pharm. 1871. p. 104) Versuche zur Ermittelung eines Verfahrens ausgeführt, das die Erkennung kleiner Mengen Opiums in opiumhaltigen Arzneien in möglichst einfacher und zuverlässiger Weise gestattet. Da unter den verschiedenen Opiumbestandtheilen Morphin und Mekonsäure diejenigen sind, für welche wir die am meisten characteristischen Reactionen besitzen, so kam es darauf an, die zweckmässigsten Abscheidungsmethoden dieser beiden Stoffe für die in Frage stehenden Fälle festzustellen.

Zur Isolirung des *Morphins* aus opiumhaltigen Präparaten hält Brandberg die bekannte Mohr'sche Darstellungsmethode dieses Alkaloids in etwas modificirter Gestalt für die zweckmässigste. Man versetzt das betreffende, auf Opium zu prüfende Medicament mit überschüssigem gelöschten Kalk, trocknet auf dem Wasserbade ein, pulverisirt den trocknen Rückstand, fügt nicht zu viel Wasser und etwas Kalk hinzu, erhält die Mischung einige Minuten auf der Temperatur des kochenden Wassers, um das Morphin als Morphinkalk zu lösen, und filtrirt nun. Aus der warm filtrirten Flüssigkeit wird der Kalk durch Oxalsäure gefällt und das schon fast farblose saure Filtrat behufs vollständiger Entfärbung mit Fuselöl ausgeschüttelt. Schliesslich wird der Flüssigkeit, nachdem sie mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt ist, das Morphin durch Ausschütteln mittelst Fuselöl entzogen, aus dem es beim Verdunsten meistens als farblose, nicht krystallinische Masse hinterbleibt. Ist der Rückstand noch gefärbt, so versetzt man ihn mit Alkohol und giesst nach einigem Stehen die Morphinlösung von den ungelösten Farbstoffen auf ein anderes Uhrschälchen ab, womit freilich ein gewisser Verlust an Morphin verbunden ist. Zur Constatirung des Morphins dienen die Reactionen von Fröhde, des Referenten und die Eisenchlorid-Probe.

Für den Nachweis der *Makonsäure* hat Brandberg einen neuen, von ihm als äusserst bequem bezeichneten Weg eingeschlagen, der sich auf die Löslichkeit der Säure in Aether und auf die intensive rothe Färbung gründet, welche diese Lösung mit Eisenchlorid hervorbringt. Man versetzt einfach eine kleine Menge des zu untersuchenden Medicaments mit etwas Salzsäure, fügt Aether hinzu, schüttelt fleissig damit, giesst dann die Aetherschicht ab, verdunstet sie bis auf einen geringen Rest und bringt zu diesem einen Tropfen Eisenchlorid.

Nachweis des Narceïns. — F. Salomon (Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1871. p. 454) hat sich, da die bisherigen Isolirungsmetho-

den umständlich und mit Verlust verbunden seien, mit Versuchen über die Abscheidung des Narceïns in gerichtlichen Fällen beschäftigt und gefunden, dass wie beim Curarin (s. dies.) auch bei diesem Alkaloid das Phenol als Schüttelflüssigkeit gute Dieste leistet. Vermuthlich ist dem Verfasser die neueste von Schmemann unter Dragendorff's Leitung ausgeführte Arbeit über diesen Gegenstand (man vergl. dies. Jahresber. f. 1870. p. 616) unbekannt geblieben, worin ausgeführt wird, dass im Widerspruch mit den älteren Angaben Chloroform aus alkalischen Lösungen das Narcein sehr reichlich aufnimmt und die Abscheidung des Alkaloids aus organischen Massen bei Anwendung dieser Schüttelflüssigkeit keine Schwierigkeiten hat. Möglicher Weise besitzt indess das Phenol Vorzüge gegenüber dem Chloroform. Das von Salomon vorgeschlagene Verfahren ist folgendes: Man behandelt das Untersuchungsobject zunächst ganz nach Dragendorff's Methode, indem man den bei der Verdunstung des weingeistigen Auszuges bleibenden Rückstand in Wasser aufnimmt und die Lösung successive mit Aether und Amylalkohol, oder wenn auf sämmtliche Alkaloide Rücksicht genommen werden soll, zuerst im sauren, dann im alkalischen Zustande mit Petroleumäther, Benzol, Amylalkohol und Chloroform (letztere Flüssigkeit müsste doch wohl auf Grund der Schmemann'schen Angaben in Wegfall kommen!) ausschüttelt. Es geht alsdann zwar ein Theil des Narceïns aus alkalischer Lösung in Amylalkohol über und kann durch Verdunstung desselben abgeschieden werden, der grössere Theil aber bleibt in der wässrigen Lösung zurück. Um diesen zu gewinnen, neutralisirt man die alkalische Lösung schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure, fügt ein dem ihrigen etwa gleiches Volumen Phenol hinzu und schüttelt tüchtig. Allerdings geht das Narceïn sowohl aus saurer als aus alkalischer Lösung in Phenol über, aber da der Uebergang aus saurer Lösung etwas schwieriger stattfindet, bei Gegenwart von überschüssigem Alkali andererseits zu viel Phenol als Phenolkalium in Lösung gebracht wird, so erscheint die hier vorgeschriebene Neutralisirung der Lösung am zweckmässigsten. Das Phenol setzt sich, namentlich wenn man die Flüssigkeit vorsichtig mit etwas Wasser verdünnt hat, klar ab, wird nach Entfernung der überstehenden wässrigen Schicht schnell mit wenig Wasser abgespült und dann in einem kleinen Schälchen verdunstet. Den amorphen Rückstand nimmt man in angesäuertem Wasser auf, wobei harzige Stoffe zurückbleiben, neutralisirt die Lösung, die dann ohne Gefahr der Zersetzung im Wasserbade eingedampft werden kann und löst den Rückstand in absolutem Weingeist. Hinterlässt dieser das Alkaloidsalz beim Verdunsten noch nicht genügend rein, so wiederholt man die zuletzt genannten Operationen, indem man nochmals in angesäuertem Wasser auflöst.

Bei einem Versuche, in welchem 0,05 Grm. Narceïn mit Speisen gemischt waren, ergab der Auszug mit Amylalkohol 0,005 Grm., der Phenolauszug 0,036 Grm. an reinem Narceïn.

Apomorphin. — Ueber diesen im Jahresber. für 1869 p. 440 erwähnten basischen Körper hat Vincent Siebert (vgl. Lit. Vzchn. No. 33) eine ausführliche Studie an Hunden, Katzen und Menschen ausgeführt, welche die *emetischen Wirkungen desselben in sehr kleinen Dosen und bei subcutaner Injection* constatirt. Der Umstand, dass selbst erheblich grössere Gaben, bei Thieren sogar das 80—100fache der emetischen Dosis nicht eigentlich toxisch wirken, vielmehr nur etwas rascher und intensiver Erbrechen erregen, sowie dass die hypodermatische Injection bei Anwendung einer Lösung von 1—2 Cgrm. auf 1 Ccm. keinerlei örtliche Beschwerden hervorruft, endlich die rasche Wiedererholung, die bei Menschen in mindestens 1 Stunde vollendet ist, wo der Appetit wieder normal erscheint, und der Mangel an weiteren Störungen (z. B. des bei subcutaner Emetin-Anwendung so häufigen längeren Durchfalls) lassen es nicht unmöglich erscheinen, dass dieser Stoff eine Bereicherung unseres Arzneischatzes bilden wird, sobald man ihn in mehreren Fabriken hergestellt hat als jetzt. Bisher ist er nur von Macfarlan in Edinburg geliefert worden. Einzelne Individualitäten scheinen weniger empfänglich für das Apomorphin zu sein. Hunde erbrechen oft schon nach 1/2 Mgrm., Katzen erst nach 20 Mgrm., bei Menschen scheinen 6—7 Mgrm. die kleinste brechenerregende Dosis zu sein. Frösche brechen gar nicht danach. Die Leichtzersetzbarkeit des Apomorphins macht es, dass einzelne Präparate minder kräftig wirken. Vom Magen aus wirkt Apomorphin viel schwächer, so dass selbst 60—100 Mgm. bei Menschen nur Nausea bedingen. Im Magen finden sich keine tieferen Alterationen nach dem Gebrauche.

Bei Hunden tritt das Erbrechen am raschesten, in 3—4 Minuten, ohne ein vorhergehendes Stadium der Nausea ein, welches bei Katzen und Menschen meist fehlt, und wiederholt sich im Verlaufe von 3/4 Stunden pausenweise, wobei die Thiere in raschem Tempo unausgesetzt, meist in ausgesprochenen Reitbahnbewegungen umhertraben und gegen Anrufen und Liebkosungen unempfindlich sind. Bei Siebert selbst zeigte sich nach Dosen, welche deutliche Nausea hervorriefen, unangenehmes Gefühl in der Präcordialgegend, Schwere des Kopfes, Röthung des Gesichtes, Injection der Conjunctiva, vermehrte Speichelsecretion, ausgesprochene Neigung zum Gähnen und ein unbedeutendes Schwächegefühl, nach emetischen Gaben waren Präcordialangst und Eingenommenheit des Kopfes stärker. In 3/4 Stunden war das Befinden und der Appetit wieder normal. Fast gleich verhielten sich die Symptome bei zwei anderen Versuchspersonen; ein alter Mann klagte ausserdem über Stiche im Kopfe und Ohrensausen; bei einer sechsten Versuchsperson trat reichlicher Schweiss vor dem Erbrechen mit gleichzeitiger erdfahler Gesichtsfarbe ein, auch war das Schwächegefühl während des Brechens und nach demselben sehr auffällig und eine unüberwindliche Schläfrigkeit trat hinzu. In allen Fällen bestand nach 1 Stunde völlige Euphorie.

Puls, Respiration und Temperatur verhalten sich im Wesentlichen nach Apomorphin wie nach anderen Brechmitteln. Auf den Blutdruck wirkt das Mittel nicht, ebenso wenig auf die Beschaffenheit des Urins und auf die Pupille. Bei länger dauerndem Stadium der Uebelkeit kommt Speichelfluss vor. Vagusdurchschneidung scheint bei alten Hunden und Katzen das Erbrechen zu heftigen Vomituritionen zu modificiren.

Ueber die brechenerregende Wirkung des Apomorphins bei Menschen haben auch Riegel und Böhm (Arch. für klin. Med. IX, H. 2 p. 211) Mittheilungen gemacht, welche sich auf ihre im Julius-Hospitale zu Würzburg angestellten Versuche stützen. Dieselben bestätigen im Wesentlichen alle von Siebert und Schmiedeberg gefundenen Thatsachen in Bezug auf die hervorragenden Effecte des neuen Mittels, das auch nach R. u. B. wegen seiner Eigenschaft als ein in sehr kleinen Dosen bei subcutaner Application in kurzer Zeit sicher erbrechenerregender Stoff in nicht zu ferner Zeit Aufnahme in den Arzneischatz finden muss. Riegel und Böhm geben an, dass das salzsaure Apomorphin, in fester Form aufbewahrt, sich ein ganzes Jahr lang und vielleicht auch noch länger hält, ohne an Wirksamkeit zu verlieren, während es sich in wässeriger Lösung allerdings rasch zersetzt und nach einiger Zeit bei Anwendung in Dosen, welche früher rasch Erbrechen erregten, solches erst nach einer Viertelstunde und länger bedingt und zwar nach vorausgehenden lästigen Nebenerscheinungen, wie sie dem Stadium der Nausea eigenthümlich sind, und welche selbst das Stadium des Erbrechens längere Zeit überdauern können. Im Allgemeinen steht sonst die Intensität der Nausea im umgekehrten Verhältnisse zu der injicirten Quantität des Apomorphins, so dass es nicht räthlich erscheint, allzu kleine Mengen in Anwendung zu bringen. Von englischem Apomorphin genügten schon 3 Mgm. zur Hervorrufung der Emese, doch konnte bis über ein Centigramm verabreicht werden, ohne irgend welche schädlichen Folgen nach sich zu ziehn; viel schwächer und offenbar unreiner erwies sich ein Präparat von Merck, von welchem selbst zwei bis drei Centigramm zur brechenerregenden Action nothwendig waren, und welches ausserdem Schläfrigkeit, starke Abgeschlagenheit und langsame Erholung nach dem Brechact zur Folge hatte; wir werden deshalb zunächst auf das englische Präparat uns beschränken müssen, das von Macfarlan & Comp. in Edinburg bis jetzt ausschliesslich geliefert zu werden scheint. Bei Kindern, Geisteskranken und Vergiftungen, wo ein Verschluss der Kiefer die innerliche Anwendung von Brechmitteln unthunlich macht, ist Apomorphin offenbar am Platze.

13. Sumachineae.

Rhus Toxicodendron L. — Von Risk in Morgan (Kentucky) wird als Mittel gegen die Hautausschläge, welche durch die Berührung mit der sog. *Gifteiche*, einer unserem Rhus Toxicodendron sehr nahe verwandten Samachart, eine alle 3—4 Stunden anzu-

wendende Abkochung von Quercus alba gerühmt, mit welcher die afficirten Theile 30—40 Minuten in Berührung bleiben sollen (Chicago Pharmacist Septb. p. 204). Wir erwähnen bei dieser Gelegenheit, dass der Oesterr. Zeitschr. für Pharmacie 11 p. 290, 20 p. 290 zufolge über die

Wirkung des sog. giftigen Schattens verschiedener Tropenpflanzen Prof. Karsten in einem Vortrage eine neue Theorie aufgestellt hat, wonach die Ursache derselben in gasförmigen, von der Pflanze ausgehenden Stickstoffverbindungen zu suchen sei. Karsten hat dem neben Rhus Toxicodendron in dieser Beziehung besonders bekannten tropischen Gewächse, dem zu den Euphorbiaceen gehörigen Mancenillbaume, *Hippomane Mancinella*, besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Als er an der Meeresküste Venezuelas bei La Guayra von dem letzteren im Verlaufe mehrerer Stunden Milchsaft zur Untersuchung gesammelt hatte, bekam er bald ein brennendes Gefühl über den ganzen Körper, dem sich Anschwellung der feuchteren Hauttheile, besonders des Gesichtes und vor Allem der Augen hinzugesellte; letzteres machte sogar den Aufenthalt im dunklen Zimmer mehrere Tage nothwendig; nach Ablauf von 3 Tagen nahm die Hautgeschwulst ab und begann Desquamation. Den Umstand, dass Jacquin unter einer Hippomane während eines Regenwetters ohne Schaden verweilte, erklärt Karsten dadurch, dass das Regenwasser das gasförmige Secret aufgenommen und für Jacquin's Körper unschädlich gemacht habe. Karsten erwähnt auch, dass ein ähnlicher flüchtiger Stoff den Holze der Hippomane angehöre, dessen Verbrennen ähnliche Krankheitserscheinungen hervorrufe und namentlich Augenentzündungen bedinge. Als ein sehr gefürchteter Baum, welcher bei Personen, die sich in seinem Schatten aufhalten, Hautgeschwüre veranlasse, wird von Karsten *Rhus juglandifolium* W. bezeichnet, welcher in Columbia die Stelle der Poison Oak Nordamericanischer Staaten vertritt, welche in Carolina *Rhus pumilum Mich.* und in Californien *Rhus variolobatum Slend.* zu betreffen scheint.

Karsten findet im Trimethylamin ein Analogon dieser deleteren Ausdünstungen und vermuthet, dass dergleichen stickstoffhaltige flüchtige Verbindungen, Substitutionsproducte des Ammoniaks, eine allgemeinere Verbreitung haben. So konnte Karsten bei keimenden Leguminosen (Linsen, Erbsen, Lupinen) und Cruciferen (Lepidium), bei der Entwicklung von Knospen an Bäumen und Sträuchern (Aesculus, Crataegus, Syringa, Prunus, Viburnum, Pyrus, Quercus, Fagus, Tilia, Pavia und Rhus Toxicodendron), bei Conium, bei Blumen von Aesculus und Taraxaaum, sowie an Knollen (Helianthus, Solanum), bei Pilzen u. s. w. flüchtige, zum Theil Curcumapapier schwach bräunende ammoniakalische Verbindungen nachweisen, wenn er auf dem Boden der luftdicht verschlossenen, durch Säuren abgesperrten Behälter, welche diese Vegetabilien enthielten, stark verdünnte reine Schwefelsäure brachte und diese nach einigen Tagen mit Nesler's Reagens vermischte. Um einfaches Ammoniak oder Ammoniaksalz kann es sich nicht

handeln, weil das Gewebe der genannten Pflanzen zu dieser Zeit stets sauer reagirt. Karsten glaubt, dass diese Stickstoffverbindungen bei der Umsetzung der neutralen Proteïnstoffe, welche sich als dickwandige Inhaltszellchen der Gewebezellen vorfinden, in saure Verbindungen entstehen, während in diesen Zellchen neue Generationen von Zellen auftreten. Die betreffenden Verbindungen liefern verschiedene krystallisirte Salze mit Chlorwasserstoffsäure, so Aesculus Prismen, Lepidium Oktaëder, Crataegus und Ervum Rhomben. Eine Abgabe von Ammoniak bei gesunden Pflanzen will Karsten nicht statuiren, selbst bei Pilzen nicht, wie dies auch schon Boudier fand, während solche bei beginnender Zersetzung grosse Mengen von Ammoniak (Champignon) oder Trimethylamin (Boletus) entwickeln.

14. Leguminosae.

Cytisus Laburnum. — Eine leichte und ohne medicamentöse Behandlung günstig verlaufene Vergiftung mit Goldregensamen, von denen ein 4j. Knabe angeblich 10 Stück gegessen hatte, beschreibt Henry Wilson (Lancet. Sept. 16 p. 396). Die Intoxicationserscheinungen debütirten in einer Stunde mit wiederholtem Erbrechen, eine Stunde später traten Schlafsucht und leichte Convulsionen ein, welche letztere nach kurzer Zeit spontan schwanden; ausserdem wurden leichte Pupillenerweiterung und etwas Kühle der Extremitäten beobachtet. Auf die Schlummersucht, aus welcher jedoch der Patient ohne Mühe auf Momente zu erwecken war, folgte bald ruhiger Schlaf und völlige Wiederherstellung.

Ueber die im *Cytisus Laburnum enthaltenen Substanzen* und über das *Vorkommen des Cytisins* in verschiedenen Species der Gattung Cytisus macht W. Marmé (Götting. Nachr. p. 24) die folgenden Angaben:

1. Nach Experimenten mit wässrigen und weingeistigen Extracten der Samen, der Samenschale, der Blüthen, unreifen Schoten, der Blätter, der Rinde, der Wurzel von Cytisus Laburnum sind sämmtliche genannten Pflanzentheile giftig und das *Cytisin* der alleinige Träger der giftigen Wirkung.

2. Die von W. Scott Gray vermeintlich dargestellte *Laburninsäure* ist ein Gemisch von anorganischen und organischen Säuren. Die von ihm beobachtete giftige Wirkung war bedingt durch einen geringen Gehalt an Cytisin und die angebliche narkotische Wirkung beruht auf irriger Deutung.

3. Das Cytisin kommt auch in der schwarzen Schale der Samen reichlich vor. Es enthält also der Cytisussamen, wie übrigens auch schon aus den Experimenten mit Extracten hervorging, nicht, wie nach Fraser die zur selben Familie gehörende Calabarbohne, einen purgirenden Stoff.

4. Das aus den Samen mittelst Aether ausgezogene fette Oel, von hellgelber Farbe und mildem Geschmack, wirkt nicht giftig.

Dass das Cytisin nicht nur im Cytisus Laburnum vorkommt, sondern ausserdem in drei anderen Species von M. gefunden worden ist, findet sich bereits in einer früheren Mittheilung angegeben. Diese drei Species betrafen Cyt. alpinus, supinus und elongatus. Seit jener Veröffentlichung hat M. im Laufe der letzten Jahre noch einige andere Species hinsichtlich ihres Gehaltes an Cytisin und ihrer toxischen Wirkung auf Frösche untersucht. Die Species, von welchen M. Samen und Schoten, von einigen auch Rinde, aus dem Göttinger botanischen Garten zugestellt wurden, waren Cytisus Weldeni, C. sessilifolius, C. capitatus, C. hirsutus und C. (Lembotropis Griseb.) nigricans. Alle bis auf die letztgenannte ergaben bei der chemischen Untersuchung und natürlich auch der experimentellen Prüfung an Fröschen positive Resultate. Hingegen war es nicht möglich aus Schoten, Samen und Rinde von Cytisus nigricans eine toxisch wirkende Substanz zu isoliren, obgleich die mit Bleiacetat gereinigten und wieder entbleiten Auszüge mit Gerbsäure Fällungen gaben. Die in Wasser aufgenommenen Rückstände der zersetzten Gerbsäure-Niederschläge wirkten ebensowenig giftig wie die nachträglich aus neuen Quantitäten Samen, Schoten und Rinde dargestellten wässrigen Extracte. Dieses negative Resultat scheint von Interesse, weil in ihm ein Grund mehr gegeben ist, die Gattung Cytisus, wie es auch englische Botaniker nach dem Vorgange von Grisebach bereits gethan haben, in mehrere Gattungen zu trennen, von denen Laburnum und Eucytisus, nicht aber Lembotropis das Alkaloid enthielten.

Aus den von W. Marmé (ebendas.) gegebenen Schlussätzen über die Wirkung des Cytisins, welche sich auf ausserordentlich zahlreiche und mit Mühe und Sorgfalt ausgeführte Thierversuche stützen, heben wir die folgenden hervor:

1. Die toxische Wirkung des Cytisins, des reinen Alkaloids sowohl wie des am besten krystallisirenden salpetersauren Salzes, erstreckt sich auf alle Thiertypen.

2. Die toxische Wirkung des Cytisin kommt — abgesehen von der äusseren Haut — von allen Applicationsstellen aus zu Stande. Von der Conjunctiva aus gelang es niemals lethale Intoxication herbeizuführen, es erfolgte von hier aus nur ein geringer Grad der Vergiftung, der bei Kaninchen leicht für Somnolenz gehalten werden kann. Dagegen erfolgt der tödtliche Ausgang sehr leicht, wenn man das Gift auf die Schleimhaut der Luftwege, des Intestinaltractus oder des Urogenitalapparates bringt, nicht minder leicht nach endermatischer und subcutaner Application, so wie endlich auch das Cytisin von serösen Häuten und am raschesten vom Blute aus seine giftige Wirkung entfaltet.

3. Die Dosis toxica und lethalis ist durchgehends für alle höheren Thiere (im Verhältniss zu ihrem Körpergewicht) sehr klein. Unter den Vögeln sowohl wie den Säugethieren erliegen die Fleischfresser geringeren Giftmengen als die Körner- und Pflanzenfresser und unter den letzteren gehen Ziegen erst nach den relativ grössten Dosen zu Grunde. Es genügen z. B. bei subcutaner Application für

Frösche	von 40—70 Grm. Gew.	0,002—0,004	Grm.
junge Tauben	„ 300 „ „	0,003	„
Käutze	„ 300 „ „	0,001	„
Dohlen	„ 500 „ „	0,0015	„
Katzen	von 3 Kilogrm. Gew.	0,03—0,04	Grm.
Hunde	„ 10—15 „ „	0,06—0,1	„
Kaninchen	„ 1,5—2 „ „	0,05—0,08	„
junge Ziegen	„ 2,5—3,5 „ „	0,3—0,4	„

und bei Injection in eine Vene für

Katzen	von genanntem Gewicht	0,015	Grm.
Hunde	„ „ „	0,025—0,05	„
Kaninchen	„ „ „	0,01—0,015	„

Cytisinum nitricum.

4. Im Allgemeinen lässt sich die Wirkung des Cytisin dahin präcisiren, dass dasselbe zuerst excitirend wirkt, diese Erregung rasch vorübergeht, und um so rascher einer Depression oder vollkommenen Lähmung weicht, je grösser die zur Wirkung gelangende Giftmenge ist.

5. Die Function des grossen Gehirns wird nicht direct afficirt; eine narcotische Wirkung im engeren Sinne des Wortes lässt sich bei Thieren nicht erkennen. Alle verrathen keine Beeinträchtigung des Bewusstseins so lange sie überhaupt noch im Stande sind zweckentsprechende Bewegungen z. B. zur Abwehr von Belästigungen auszuführen.

6. Das Rückenmark und die motorischen Nerven werden zuerst excitirt; auf diese Excitation folgt eine mehr oder minder vollständige Lähmung und diese Lähmung beginnt in den peripherischen Enden der motorischen Nerven.

Die Erregung zeigt sich am augenscheinlichsten bei allen Vögeln, ferner bei Bombinator igneus und Salamandra maculosa, bei Säugern nur in einer nicht immer sehr deutlich ausgebildeten Steifheit der Extremitäten.

7. Die willkührliche Muskeln sind nach vollständiger Lähmung ihrer motorischen Nerven und selbst wenn direct angebrachte mechanische und chemische Reize keine Zuckung veranlassen, durch Inductionsströme noch vollkommen erregbar.

8. Die sensiblen Nerven werden, wenn überhaupt, jedenfalls erst sehr spät durch Cytisin in ihrer Function beeinträchtigt.

9. Veränderung der Respiration tritt bei allen höheren Thieren als eines der ersten Vergiftungssymptome zu Tage. Das Athmen erscheint stets zunächst wesentlich beschleunigt, geht dann allmählich über in Verlangsamung, mit welcher sich bald auch Dyspnoe verbindet, bis schliesslich durch Lähmung der Athmungsnerven völliger Stillstand eintritt.

10. Das vasomotorische Nervensystem wird durch Cytisin erregt. — Betrachtet man unter dem Mikroskop die Schwimmhaut oder das Mesenterium eines curarinisirten Frosches, bringt dann auf das feucht gehaltene Object einen winzigen Krystall des Giftes, so sieht man nach einiger Zeit die kleineren und grösseren Gefässe

sich contrahiren, die letzteren oft bis auf den dritten Theil ihres früheren Lumens. Die Contraction erfolgt auch bei subcutaner Giftapplication, jedoch später.

11. Die im Sympathicus und Halsmark verlaufenden Beschleunigungsnerven des Herzens werden durch Cytisin erregt.

12. Das im Herzen gelegene, die rhytmische Contraction des letzteren bedingende gangliöse Centralorgan wird durch Cytisin ebenfalls erregt und erst durch colossale Mengen geschwächt, vielleicht auch gelähmt. —

13. Eine Erregung der im Vagus verlaufenden Hemmungsnerven des Herzens ist nur bei Kaninchen durch anfängliche Pulsverlangsamung, nicht bei Hunden deutlich.

14. In directem Zusammenhang mit der Einwirkung des Cytisin auf die Herzthätigkeit, allein abhängig von dem gesteigerten Blutdruck im Gefässsystem, steht die namentlich bei Ziegen constant bald nach der Vergiftung zu beobachtende Vermehrung der Harnsecretion.

15. Bei Hunden, Katzen und Kaninchen, häufig auch bei Vögeln sieht man während der entwickelten Vergiftung Salivation auftreten. Sie scheint das Ergebniss verschiedener Einflüsse und einerseits durch Erregung der sensiblen und Geschmacksnerven der Mundhöhle, anderseits des N. Vagus (Nausea) und endlich durch Kaubewegungen bedingt zu sein.

16. Bei Vögeln und vielen Säugethieren erregt das Cytisin von allen Applicationsstellen aus Erbrechen u. zwar sowohl bei erhaltenen wie bei durchschnittenen Ni. Vagi.

17. Das Cytisin erregt sowohl nach Einführung in den Magen und Darm wie nach Injection in das Gefässsystem oder nach subcutaner Anwendung gesteigerte, oft krampfhafte Peristaltik. Selbst bei totaler Opiumnarcose, wo die Eingeweide wie gelähmt und vermöge der prall gefüllten Blutgefässe mehr weniger livid gefärbt daliegen, kann man durch Injection auf 35° Cels. erwärmter Cytisinlösung (1 CC = 0,025 Cyt. nitric. genügt) in den Darm intensive Peristaltik mit völligem Erblassen der Darmschlinge hervorrufen. Die Bewegung verbreitet sich von der Injectionsstelle aus über den Intestinaltractus weiter fort. Sie erfolgt auch nach Injection des Giftes in die Blutbahn. Vermehrung der Secretion der Darmschleimhaut oder Enteritis bedingt Cytisin nie.

18. Einen constanten Einfluss auf die Pupille hat das Cytisin weder bei der Vergiftung noch bei localer Application. Bei Säugethieren ist während der Dyspnoe meist Myose vorhanden, bei Katzen nach grossen Dosen oft Mydriasis.

19. Die Körpertemperatur ist während der Vergiftung nur ganz zu Anfang etwas erhöht, sinkt dann aber stetig bis zum tödtlichen Ausgang.

20. Die Elimination des in den Körper gebrachten Cytisin erfolgt — abgesehen vom Erbrechen — vorzugsweise durch die Nieren. — Mit dem Harn cytinisirter Frösche kann man andere in characteristischer Weise vergiften. Erhält man bei Kaninchen

künstlich die Respiration im Gange, so kann man, ohne die Herzthätigkeit zu lähmen, nach und nach so grosse Mengen des Giftes in die Blutbahn bringen, dass hinreichend davon durch die Nieren ausgeschieden wird, um aus dem auf Frösche giftig wirkenden Harn das Alkaloid chemisch darzustellen. Das Cytisin wird also im Körper nicht, oder nicht vollständig zersetzt.

21. Erholung von der Vergiftung erfolgt meistens, wenn es möglich ist, die Respiration hinreichend lange künstlich zu unterhalten. Erbrechen begünstigt die Genesung. Der Gebrauch der Gerbsäure als chemisches Antidot ist nicht zu empfehlen, denn in überschüssiger Gerbsäure löst sich das zuerst gebildete gerbsaure Cytisin zum Theil oder auch ganz. Aber auch mit alkalischen Lösungen des Tannin lässt sich bei vergifteten Thieren keine erfolgreiche Behandlung durchführen. Mittelst Transfusion unter vorgängiger Depletion gelang es stark vergiftete Hunde wieder herzustellen, bei welchen die Respiration bereits längere Zeit sistirt hatte und das Herz nur noch schwache und sehr verlangsamte Action erkennen liess. Leichter und rascher erfolgt die Wiederbelebung, wenn gleichzeitig künstliche Respiration unterhalten wurde. — Frösche erholen sich auch nach grossen Dosen ähnlich wie bei der Vergiftung mit Curare.

22. Des Tod erfolgt in allen Fällen asphyktisch, entweder von Convulsionen begleitet, wenn die Respiration vor vollständiger Lähmung der motorischen Nerven stillsteht oder ohne alle Convulsionen bis auf weit verbreitete fibrilläre Zuckungen, die bald hier bald da auftreten und oft noch eine halbe Stunde nach dem Stillstand der Respiration und Circulation vorkommen.

23. Der Sectionsbefund nach Cytisinvergiftung bietet, abgesehen von den Folgen des Erstickungstodes, durchaus nichts Characteristisches.

24. Bei der ausserordentlich geringen Dosis letalis war es nie möglich, nach subcutaner Application des Giftes aus dem Erbrochenen Cytisin in einer zur Vergiftung kleinerer Thiere hinreichenden Menge zu gewinnen.

Physostigma venenosum. — *Nachweis des Physostigmins*. — Da die Calabarbohne jetzt häufiger in den Handel kommt und schon zu Vergiftungen Veranlassung gegeben hat, so hat Eugen Pander (Lit.-Verz. No. 35. p. 43) sich mit dem gerichtlich-chemischen Nachweis des darin enthaltenen Alkaloids beschäftigt. An characteristischen chemischen Reactionen für das Physostigmins fehlt es bis jetzt. Am brauchbarsten zur Erkennung desselben erweist sich nach dem Verf. das von Dragendorff angegebene Verhalten gegen Bromwasser, welches Reagens in einer Auflösung von schwefelsaurem Physostigmin noch bei 10,000facher Verdünnung eine rothbraune Färbung hervorruft und $^1/_{20}$ Milligrm. des Alkaloids zu erkennen gestattet. Setzt man umgekehrt die Lösung des Alkaloids zu Bromwasser, so entsteht noch bei $^1/_{10}$ Milligrm. des ersteren ein gelblicher Niederschlag. Die röthliche Färbung, welche Chlorkalk mit den Lösungen des Alkaloids erzeugt, tritt

bei $^1/_2$ bis 1 Milligrm. erst nach 5—10 Minuten ein. Die Grenze für die Fällbarkeit durch Kaliumwismuthjodid und Phosphormolybdänsäure ist die 25,000fache, durch Kaliumquecksilberjodid die 5000fache, durch Goldchlorid die 2000fache Verdünnung.

Von grösserer Bedeutung für die Constatirung des Physostigmins ist dessen contrahirende Wirkung auf die Pupille. Die vom Verf. über die Empfindlichkeit dieser physiologischen Reaction angestellten Versuche stimmen nicht überein mit denen von Vée und Leven. Während nämlich diese Experimentatoren an Meerschweinchen und Kaninchen noch mit $^1/_{2000}$ Mgm. des Alkaloids binnen einer Stunde Myosis hervorgerufen haben wollen, konnte der Verf., der seine Versuche an Hunden anstellte, eine deutliche Contraction der Pupille nun noch mit $^1/_{100}$ Mgm. erzielen.

Die Analyse der Organe und Flüssigkeiten der mit Calabargift vergifteten Thiere, bei welchen die Isolirung des Alkaloids nach Dragendorff's Methode mit Anwendung von Benzin als Schüttelflüssigkeit bewirkt wurde, stellte heraus, dass das in den Blutlauf gelangte Gift denselben sehr rasch wieder verlässt. Es geht einerseits in den Speichel über, um mit diesem theils entfernt, theils wieder verschluckt zu werden; andererseits wird es von der Galle aufgenommen und erreicht auf diese Weise schliesslich den Darm. Ob das Physostigmin auch durch die Nieren ausgeschieden wird, blieb zweifelhaft. Es konnte mit Hülfe der physiologischen Reaction wie auch der chemischen Proben im Blute, in der Leber, dem Magen und dem Dünndarm nachgewiesen werden. Der Fäulniss scheint es nicht zu widerstehen, da 2 Milligrm. desselben, die mit 100 Cub.-Cent. Blut 3 Monate lang gestanden hatten, nicht mehr aufgefunden werden konnten. Die Section der vergifteten Thiere ergab stets eine sehr bedeutende Hyperämie der Schleimhaut des Darmkanals.

c. Gifte und Arzneimittel des Thierreiches.

1. Crustaceen.

Crangon vulgaris. — Ueber eine in Emden und mehreren naheliegenden Dörfern am 11. und 12. Aug. 1871 vorgekommene Vergiftung durch den Genuss der genannten Krebsart, welche unter dem Namen Garneele oder Granate bekannt ist, macht Norden (Deutsche Klinik. 35) Mittheilungen. Diese Intoxication erstreckte sich auf mehrere hundert Personen und characterisirte sich durch heftige Magenschmerzen und Brechdurchfall, welcher durchgängig in 24 Stunden sich verlor, in einzelnen Fällen aber zur Intensität schwerer Choleraformen sich entwickelte und bei zwei Erwachsenen männlichen Geschlechts den Tod in 24 resp. 56 Stunden herbeiführte. Bei vielen Erkrankten blieb nach Beseitigung des Brechdurchfalls noch einige Tage Schmerzhaftigkeit und Völle im Magen zurück. Opium beseitigte die Diarrhoe rasch, doch erholten

sich die meisten Kranken auch ohne jede Medication. Bekanntlich sind derartige Vergiftungen durch Garneelen in früheren Jahren vielfach und massenhaft in Ostfriesland und Holland vorgekommen, ohne dass man im Stande gewesen ist, über die Ursache der Giftigkeit der Garneelen ins Klare zu gelangen. Die Garneelen werden an der ostfriesischen Küste in Netzen gefangen, dann in grossen Kesseln gekocht und auf den Markt gebracht, wo sie als allgemeine Lieblingsspeise reichlichen Absatz finden. Kupferne Kessel werden, wie Norden ausdrücklich hervorhebt, nicht benutzt, womit sich die Haltlosigkeit der Annahme einer Kupfervergiftung von selbst ergiebt. Gegen eine solche spricht auch Norden's Beobachtung, dass Personen, welche nur äusserst wenig genossen hatten, so z. B. ein Mann nur einen Theelöffel voll, doch unter den heftigsten Erscheinungen erkrankten. Nach der Beobachtung eines anderen Emdener Arztes sollen im Gegensatz hierzu einzelne Personen eine Immunität gezeigt haben, indem sie trotz reichlichen Genusses derselben Garneelen, durch welche ihre Angehörigen an choleriformen Erscheinungen erkrankten, völlig gesund blieben. Norden neigt sich der Ansicht zu, welche auch am meisten Wahrscheinlichkeit für sich hat, dass es sich um ein Fäulnissgift handle, welches in den heissen Monaten des Jahres sich bilde. Immerhin aber wäre es nicht unmöglich, dass auch gewisse Infusorien, die offenbar bei der Nahrung der Crustaceen eine Rolle spielen, dabei im Spiele sind, zumal da nach den Untersuchungen von Malmsten und anderen Skandinavischen Schriftstellern gewisse Infusorien in Beziehung zu Darmkatarrhen stehen und nach den Untersuchungen von Stein die bei Menschen vorkommenden infusoriellen Darmparasiten auch im Meere angetroffen werden. Uebrigens müssen wir bemerken, dass etwa zu derselben Zeit, wo die Vergiftungen in Emden und Umgegend vorkamen, gemäss privater Mittheilung an Th. Husemann auch in der Provinz Groningen massenhafte Erkrankungen durch Garneelen vorkamen, welche ein Verbot des Verkaufes derselben nothwendig machte.

2. Insecten.

Huechys sanguinea Amyot et Serv. — Diesen Namen, sowie denjenigen von *Cicada sanguinolenta* führt ein zu den Cicaden gehörendes und wie diese gesangartige Geräusche machendes Insect, welches auf Ailanthus foetida u. a. Bäumen in Nord- und Süd-china, Java u. s. w. vorkommt, dort *Chu-ki* (Ailantus Vogel) oder *Chung-liang-tze* (rother Damenvogel) heisst und blasenziehende Eigenschaften besitzt, jedoch in geringerem Masse als *Mylabris Cicharii* L., mit welchem und neben welchem es nach F. Porter Smith (Med. Times and Gaz. June 17. p. 689) ganz nach Art der Canthariden von den Chinesen benutzt wird.

Wirksames Princip im wässrigen Destillate der Canthariden. — Nach einer früheren Arbeit, welche Radecky (1866) über das Cantharidin veröffentlichte, schien im wässrigen Destillate der Can-

thariden eine Substanz von eigenthümlicher Wirksamkeit vorhanden zu sein, welche jedoch qualitativ mit der des Cantharidins übereinstimmte. Nach neueren Versuchen von Rennard, welche wie diejenigen von Radecky unter Dragendorff unternommen wurden, ist im Destillate kein in genetischem Zusammenhange mit dem Cantharidin stehender Körper (Aldehyd, Ester, Alkohol) vorhanden, welcher es erklären liesse, dass bei den mit dem Destillate vergifteten Thieren sich das Cantharidin als solches nachweisen liesse, wie es ihm durch die physiologische Reaction gelang, vielmehr ist darin Cantharidin vorhanden, dessen Löslichkeitsverhältnisse und Flüchtigkeit bisher nicht hinlänglich genau studirt worden. Nach Rennard löst sich Cantharidin sowohl in heissem als in kaltem Wasser und ist schon bei 60° flüchtig, so dass es wohl in ein solches Destillat übergehen kann. Neben dem Cantharidin findet sich ein animalisches Oel, dessen Menge mit dem Alter der Canthariden abnimmt und dessen Siedepunkt ziemlich niedrig liegen muss; dasselbe wurde jedoch nicht in einer zu toxikologischen Experimenten geeigneten Quantität erhalten. Dass Radecki im Destillat kein Cantharidin fand, erklärt Rennard daraus, dass derselbe mit zu kleinen Mengen und zwar alter Canthariden operirt habe. Bei Versuchen mit der doppelten Quantität derselben Canthariden gelang Rennard der Nachweis. Bei der Destillation Spanischer Fliegen mit Wasser ist der Cantharidingehalt in den ersten Antheilen des Destillats am grössten und nimmt beim Fortgange der Destillation mehr und mehr ab. Die übrigen, zum Theil recht interessanten Angaben über das Cantharidin, dessen Gehalt in verschiedenen Canthariden u. a. Punkte muss ich dem Berichte für Pharmacie überweisen.

3. Fische.

Von *giftigen Fischen* soll in Australien (Med. Times and Gaz. June 21. p. 728) eine Perca und ein als Cat-fish bezeichneter Fisch (wohl kaum identisch mit Anarrhichus Lupus, der schmackhaften Seekatze des Atlantischen Oceans) vorkommen. Bezüglich des letzteren wird mitgetheilt, dass zwei Knaben in Neu-Süd-Wales in Folge des Genusses in kurzer Zeit gestorben seien; der Fisch war gleich nach dem Fangen in der Congee-Bay am Gestade gekocht worden.

Acipenser Sturio. — Bekanntlich sind schon in früherer Zeit in Russland wiederholt Vergiftungen durch eingesalzene Fische aus der Gattung Acipenser vorgekommen, welche nicht selten mit dem Tode endeten. Das Wesen der Fischvergiftung blieb unaufgeklärt und wurde die ganze Intoxication mit einer Menge abenteuerlicher Hypothesen, z. B. dass das Fischgift dem Wuthgifte analog sei, ausstaffirt. Auch im Winter 1871 wurden mehrfach Fälle dieser Vergiftung beobachtet, namentlich in Schlüsselburg, und sollen 35 Personen daran zu Grunde gegangen sein. Casselmann (Pharm. Zeitschrift Russl. 6) hat Fragmente von Fischen erhalten, welche

giftige Eigenschaften zeigten, und bestätigt die Angabe früherer Schriftsteller, dass dieselben auf Katzen keinen toxischen Einfluss ausüben. Weder das Fischfleisch selbst noch ein daraus erhaltenes Destillat afficirten das Befinden des Versuchsthiers. Destillate aus den betreffenden Fischen zeigten theilweise den bekannten Geruch des Trimethylamins, theilweise rochen sie noch weit widriger. Casselmann schliesst aus diesen Versuchen, dass das betreffende Gift nicht flüchtiger Natur sei, sondern vielmehr durch die Siedhitze zerstört werde; für diese Anschauung citirt er auch noch eine Beobachtung, die in der That den Einfluss des Kochens in auffallender Weise darthut. Eine Abtheilung der Palastwache hatte einen Fisch gekauft und wurde derselbe in zwei Hälften gebacken; derjenige Theil der Mannschaft nun, der von der nicht völlig gar gewordenen Hälfte gegessen, erkrankte bald unter choleriformen Erscheinungen, während die übrigen Soldaten, die die länger gebackenen Stücke verzehrten, völlig gesund blieben. Es liesse sich freilich nun auch denken, dass das Gift in einem besondern Theile des Fisches sich entwickele, wofür der Umstand spricht, dass eine Vergiftung durch frische Störleber bekannt ist, und möglicherweise handelt es sich auch überhaupt um kein Gift, sondern um thierische Organismen, die nicht durch das Einsalzen, wohl aber durch die Siedhitze zerstört werden, wie wir ja ein solches Beispiel von Erkrankung, welche früher vielfach irrig als Intoxication aufgefasst ist, bis das Mikroscop die wahre Ursache erkannte, in der Trichinose besitzen. Nur das Mikroscop ist im Stande, die Frage in's Klare zu bringen.

4. Reptilien.

Einspritzung von Ammoniak in die Venen als Antidot gegen Schlangenbiss. — Das Mittel findet aufs Neue Empfehlung durch Halford, gestützt auf zwei in Australien beobachtete Fälle, deren erster, bei einem Frauenzimmer, wo das Ammoniak frühzeitig angewandt wurde, günstig verlief, während in dem zweiten, wo die Injection sehr spät gemacht wurde, der Tod schliesslich eintrat, jedoch nach Voraufgehen von Besserung, und erst 24 Stunden nach der Vergiftung. Ein anderer Fall, wo das Mittel nicht benutzt wurde, verlief schon in 2 Stunden tödtlich.

Experimentelle Studien über die Giftschlangen Ostindiens. — Prof. Fayrer in Calcutta hat seit 1867 ausgedehnte und umsichtige Versuche über die Giftschlangen Ostindiens angestellt, die erst jetzt abgeschlossen sind und von deren Resultaten, welche nach der Indian medical Gazette in Med. Times and Gaz. Apr. 1 p. 374 mitgetheilt werden, wir das Folgende hervorheben müssen. Die Studien betreffen die verschiedenen Varietäten von *Naja tripudians* (Cobra), *Opiophagus Elaps* (Hamadryad), *Bungarus fasciatus* (Sankni), *Bungarus coeruleus* (Krait), einige *Hydrophis*-Species, *Daboia Russelli*, *Echis carinata* und *Trimeresurus monticola*, und berücksichtigen nur nicht die Calophiden und einzelne Crotaliden Ost-

indiens. Die Versuche sind an Ochsen, Pferden, Stachelschweinen, Schweinen, Hunden, Katzen, Viverra Zibetha, Kaninchen, Ratten, kleinen Vögeln, Geiern, Reihern, Fischen, Eidechsen, ungiftigen und giftigen Schlangen, Fröschen, Kröten und Schnecken angestellt und haben ausser der Erledigung toxikologischer Fragen auch therapeutische Zwecke im Auge.

Nach diesen Experimenten erscheinen Naja, Opiophagus und Daboia als die giftigsten aller Ostindischer Schlangen, welche einen ausgewachsenen Hund in 1/2 Stunde und oft in noch kürzerer Zeit tödten, und auch den Menschen innerhalb dieser Frist zu tödten im Stande sind, obwohl das letale Ende meist erst später eintritt. Bungarus coeruleus ist fast ebenso giftig, tödtet aber nicht ganz so rasch; Bungarus fasciatus steht ihr an Giftigkeit nach. Echis ist nach Berichten aus Scinde auch für Menschen sehr gefährlich, wenn auch ihrer geringen Grösse wegen weniger als die genannten; die Versuche an Thieren beweisen die Gefährlichkeit ihres Bisses. Dasselbe gilt von den Hydrophiden, während die Crotaliden und Calophiden Hindostans lange nicht so gefährlich sind und auch nicht so gefürchtet werden.

Die Symptome bieten nach dem Bisse der verschiedenen Schlangen Differenzen dar, aber keine von grosser physiologischer und pathologischer Bedeutung. In einigen Fällen ist Coma, in anderen sind Convulsionen markirter, bei einzelnen z. B. bei Echis tritt die Intensität der localen Symptome sehr hervor. Die Unterschiede sind indess mehr graduell als specifisch und deuten alle Symptome auf Paralyse der Nervencentren hin. Locale Paralyse des gebissenen Theils, Depression, Ohnmacht, Erschöpfung, Erbrechen, Blutungen, Erschlaffung der Schliessmuskeln, unfreiwilliger Abgang von schleimigen oder blutig schleimigen Massen gehen dem völligen Verluste des Bewusstseins voraus; vor dem Tode kommt es zu Convulsionen. Nach dem Tode findet sich häufig nichts Anderes wie die Zeichen der Zähne und leichte Ekchymosen (Blutunterlaufungen) um dieselben herum; haben die Versuchsthiere einige Zeit nach der Vergiftung gelebt, ausserdem Infiltration und beginnende Decomposition der Gewebe. Die Lungen sind meist nicht hyperämisch, das Herz nicht von Blut ausgedehnt, die Eingeweide normal; das Blut coagulirt meist und bleibt nur nach dem Bisse der Viper permanent flüssig.

Die Wirkung des Schlangengiftes ist bei den warmblütigen Thieren am stärksten. Vögel sterben schon in einigen Secunden. Das Gewicht der Thiere ist dabei von grösstem Einflusse; doch leben Katzen länger als 4 mal so schwere Hunde. Kaltblüter sterben nicht so rasch. Giftige Schlangen scheinen von ihrem eignen Gifte nicht afficirt zu werden. Die Wirkung des Giftes verschiedener Schlangenspecies auf eine andere giftige Art scheint nicht zweifelhaft zu sein, doch ist sie eine geringere als auf andere Thiere.

Die Annahme, dass Schlangengift nicht von Schleimhäuten resorbirt werde, ist irrig. Es kann sowohl vom Magen aus als von der Conjunctiva aus tödtlich wirken.

Das Fleisch der von Giftschlangen gebissenen Thiere ist ungiftig, dagegen besitzt das Blut giftige Eigenschaften. Auf giftige Schlangen wirken andere Gifte tödlich, insbesondre Strychnin und Carbolsäure.

Mit Ausnahme der Echis sind die Giftschlangen nicht sehr aggressiv und beissen nur, wenn sie gereizt werden, ja selbst dann nicht immer. Kleine Thiere können mit Naja, Bungarus und Daboia lange Zeit zusammen eingesperrt werden, ehe sie gebissen werden; die Schlangen zischen dann oft, beissen aber nicht. Dagegen beisst Echis kleine Vögel, welche ihr vorgehalten werden, mit Wuth. Bei den Verletzungen durch den Biss der Giftschlangen kommt es häufig vor, dass danach keine Vergiftung eintritt, sei es dadurch dass kein Gift ergossen wird oder dass der Giftzahn nicht tief genug eindringt; haftet derselbe nur einige Secunden in der gemachten Wunde, so resultirt schwere Vergiftung, Schlangen, welche oft gebissen oder kurz vor dem Bisse gefressen oder auch sehr lange Zeit gefastet haben, beissen häufig, ohne Schaden zu thun; doch gibt es Ausnahmen, wie z. B. eine Deboia, welche ein ganzes Jahr nicht gefressen, noch einige Tage vor ihrem Tode einen tödtlichen Biss beibrachte.

Die in Indien populären Antidote sind sämmtlich unwirksam; Ligatur, Excision und Cauterisatiou der vorletzten Stelle sind bei frühzeitiger Anwendung die einzigen wirklichen Schutzmittel. Indessen kann Erholung erfolgen in Folge kräftiger Constitution der Gebissenen, wenn eine rationelle tonisirende und stimulirende Behandlung eintritt, vielleicht auch unter dem Gebrauche von Arsen, Brom, Jod, Alkalien oder andere Mittel, doch kann keines derselben als Antidot im eigentlichen Sinne betrachtet werden.

Abgestossene Giftzähne können sich in wenigen Tagen (bei einer Echis in 3 Tagen) ersetzen, oft dauert es 4—6 Wochen, ehe sie wiederwachsen. Wird beim Ausziehen der Giftzähne, wie es die Schlangenfänger besagen, auch das bereits ausgebildete Reservezähnchen entfernt, so findet keine Ersetzung statt; häufig wird jedoch bei dieser Manipulation dasselbe zurückgelassen und es kann dann in Folge unerwarteter Reproduction zu tödtlichen Verletzungen durch diese Schlangen kommen. Wechsel der Epidermis findet bei den Giftschlangen häufig statt, bei Naja und Bungarus coeruleus 2—3 mal in einem Monate, seltener bei Echis, die sich in 3 Monaten nicht häutete.

Bei den jahrelangen Experimenten mit den Giftschlangen hatte Fayrer das Glück, dass nur einmal eine Verletzung eines Menschen durch eins der Versuchsthiere vorkam, indem sein „Hauptschlangenmann“ von einer Echis in den Daumen gebissen wurde. Unmittelbare Excision und Cauterisation beugte jeder schädlichen Folge vor. Bei einer anderen Gelegenheit, wo einem von Fayrer's Assistenten eine kleine Menge Cobragift in ein Auge spritzte, kam es in Folge sofortigen sorgfältigen Abwaschens ebenfalls nicht zur Intoxication, nur trat zeitweise Augenentzündung und Schwäche des Auges ein.

Wie wichtig aber gerade eine solche Studie wie die von Fayrer für Britisch Ostindien ist, lehren am besten die Zahlen, welche Prof. Fayrer über die Todesfälle durch Schlangen in den verschiedensten Provinzen Ostindiens ermittelt hat. In Bengalen, den nördlichen und westlichen Provinzen, Punjab, Oude, den Provinzen im Innern und British Burmah starben in einem Jahre nicht weniger als 11416 Menschen daran, so dass, wenn man die übrigen Provinzen, aus denen Fayrer keine Berichte erhielt, der Volksmenge nach hinzurechnet, etwa 20000 als Opfer der Giftschlangen fallen.

Tod durch Vipernbiss. — Dass auch in Europa die Giftschlangen von den Toxikologen und Aerzten nicht ausser Acht gelassen werden dürfen, beweist ein von W. Wallis (Brit. med. Journ. May 27 p. 500) berichteter Todesfall durch Biss einer Viper bei einem 5j. Kinde, das trotz der Anwendung von Vipernfett und Ammoniak in 20 Stunden zu Grunde ging. Wallis bemerkt, dass er in Hartfield 4 mal bedenkliche Erscheinungen bei Erwachsenen nach Vipernbiss gesehen habe, doch bisher keinen tödtlichen Ausgang.

5. Vögel.

Vergiftung durch amerikanische Rebhühner. — Nach Homans (Boston med. and surg. Journ. July 27 p. 25) erkrankte in Boston ein Mann, welcher die Hälfte eines gebratenen Rebhuhns gegessen hatte, in zwei Stunden zunächst in der Weise, dass er alle Gegenstände in dichtem Nebel sah, dann an vollständigem Collapsus unter Verlust des Bewusstseins und fast vollkommener Aufhebung der Respiration. Unter Anwendung von Excitantien und Brechmitteln kehrten das Bewusstsein und die Herzaction in drei Stunden wieder und erfolgte danach in weiteren 5—6 Stunden völlige Wiederherstellung. Das Rebhuhn hatte einen sehr bittern Geschmack und stammte aus einer Zeit, wo die Felder mit Schnee bedeckt waren. Der Fall stimmt in seinem Verlaufe völlig mit einem 1856 von Burt beschriebenen überein, erinnert aber auch sehr an die Vergiftung durch gewisse Fische in den tropischen Meeren.

Eine Vergiftung mehrerer Personen nach dem Genuss eines Puterbratens, durch gastrische Symptome, insbesondere Erbrechen, characterisirt, welche bei 4 Personen günstig, bei einem Erwachsenen in 5—6 Tagen tödtlich endete, konnte nach Untersuchung von Rodgers (Med. Times and Gaz. March. 18 p. 325) auf nichts Anderes als die Giftigkeit des Fleisches zurückgeführt werden. Rodgers will ganz identische Erscheinungen bei einem Genusse von *Gänsebraten* beobachtet haben.

6. Säugethiere.

Giftiges Hammelfleisch. — Nach einer Mittheilung in Med. Times and Gaz. June 21 p. 728 sind in Adelaide verschiedene Ver-

giftungsfälle in Folge des Genusses des Fleisches von Schafen vorgekommen, welche giftige Pflanzen gefressen hatten. Als letztere werden Cucurbitaceen und Lotus australis genannt; die ersteren sind als „wilde Gurke oder Coloquinte“ und als „wilde Melone“ bezeichnet, wobei bemerkt wird, dass Schafe durch deren Genuss meist in 1/2 Stunde sterben. Die Symptome der fraglichen Hammelfleischvergiftung, die in einer Familie nicht weniger als neun Personen ergriff, sollen in heftigem Erbrechen, Purgiren und Schmerzen in den Gliedern bestanden haben.

C. Allgemeine toxikologische Studien.

a) *Ueber den Einfluss der Galle und der Gallensäuren auf die Resorption der Alkaloide.* — Bekanntlich hat Malinin 1868 angegeben, dass die Galle mit dem Chinin eine sehr schwerlösliche Verbindung eingeht, welche als solche den Darmkanal passire und hierauf den Satz gegründet, dass mit der internen Darreichung des Chinins wesentliche Verluste verbunden seien. Diese Angabe hat zu einer Arbeit von W. F. de l'Arbre (vgl. Lit.-Vzchn. No. 48) im Dragendorff'schen Laboratorium geführt, welche den Einfluss der Gallensäuren auf Strychnin, Brucin, Chinin, Cinchonin und Morphin unter Berücksichtigung einiger andrer Alkaloide zum Gegenstande hat. Die hauptsächlichsten Résultate sind in den folgenden Sätzen zusammengefasst:

1. Beim Zusammenkommen von Rinds-, Schweine- und Hundegalle, desgleichen von glyco-, hyoglyco- und taurocholsaurem Natron mit löslichen Salzen von Strychnin, Brucin, Cinchonin, Chinin, Chinidin, Veratrin und Emetin bilden sich in Wasser schwer lösliche Verbindungen, von denen ein Theil durch vollen Austausch der mit der Gallensäure verbunden gewesenen Base mit Alkaloid entstanden ist, ein anderer einen Ueberschuss von Alkaloid oder Gallensäure enthält.

2. Ein Säureüberschuss findet sich oft, wenn eine mit Essigsäure neutralisirte und stets, wenn eine damit übersättigte Lösung von gallensaurem Natron zur Fällung angewendet wird, und fast constant bei den Niederschlägen der Schweinegalle und des hyoglycocholsauren Natrons.

3. Die Verbindungen der Alkaloide sind theils amorph, und dann meistens schon bei gewöhnlicher Temperatur terpentinartig, klebrig, theils krystallinisch (glycocholsaures Strychnin und Morphin, taurocholsaures Morphin, hyoglycocholsaures Brucin) und erst bei erhöheter Temperatur terpentinartig werdend.

4. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure zerlegt alle diese Verbindungen in Gallensäure und Alkaloidhydrochlorat, am schwersten die hyoglycocholsauren. Die Niederschläge entstehen auch bei Anwesenheit von Salzsäure dann, wenn diese durch reichlicher zugesetzte Galle neutralisirt werden. Es können daher gallensaure

Alkaloide im Magen zerlegt, d. h. das Alkaloid in leicht resorbirbare Form gebracht werden, aber auch lösliches Alkaloidsalz durch reichlichen Gallenerguss zersetzt und das Alkaloid gefällt werden.

5. Ammoniak und andere Basen zersetzen die gallensauren Salze der Alkaloide theils völlig unter Abscheidung des freien Alkaloids, theils nur partiell, indem sie eine gewisse Menge des Alkaloids in Wasserlösung lassen (Chinin, Cinchonin).

6. Alle, auch die am schwersten löslichen Verbindungen der Alkaloide (Chinin) mit Gallensäuren lösen sich im Ueberschusse von Galle oder Lösung von gallensaurem Salz. *Es muss daher, wenn im Darme oder der Leber auch vorübergehend ein schwer lösliches Salz gebildet wäre, in dem Masse wie neue Galle damit in Berührung kommt,* in Solution gehen. Das Anhäufen von Strychnin in der Leber und dessen langes Verweilen in diesem Organe können nicht aus der Schwerlöslichkeit der gallensauren Strychninverbindungen erklärt werden, da diese viel leichter löslich als manche analoge Alkaloidverbindungen sind.

7. Die Lösungen der gallensauren Alkaloide in Gallen oder Gallensalzlösungen im Ueberschuss gestatten ein Diffusion von Alkaloid. Auch die reinen Verbindungen ohne solchen Ueberschuss diffundiren. *Es findet somit* vielleicht eine Verzögerung, aber *keine Verhinderung der Resorption der Alkaloide durch die Gallensäuren statt.* Bei dem per os beigebrachten Curarin kann die geringe Wirksamkeit nicht durch die Einwirkung von Gallensäuren erklärt werden.

8. In überschüssiger Galle gelöstes glycocholsaures Strychnin wirkt bei subcutaner Application bei Fröschen zwar etwas weniger energisch als Strychninnitrat, doch ist die Differenz nicht so bedeutend, dass daraus die geringe Activität des Strychnins erklärt werden könnte, welches nach dem Verweilen in der Leber sich im Körper verbreitet.

9. Gallensaures Chinin wirkt gegen Amöben etc. quantitativ mit dem salzsauren gleich.

10. Die Verbindungen der Gallensäuren mit Morphin, Coniin und Nicotin sind leicht löslich.

b) *Giftige Zuckerwaaren.* — Von Endemann in New York (The Chicago Pharmacist 1871 April p. 85) sind auf Veranlassung des Sanitätsdepartements verschiedene Zuckerwaaren auf einen Gehalt an giftigen Farbstoffen untersucht worden. Es ergab sich, dass bei dem Ankauf gelber, orangegelber und grüngefärbter Waaren dringend Vorsicht anzurathen ist. Unter den angewendeten rothen Farbstoffen figurirten Carmin- und Anilinroth, Blau war durch Ultramarin oder Berliner Blau, Gelb durch Safran, chromsauren Kalk, chromsauren Baryt, chromsaures Blei, Gummigutt oder gelbe vegetabilische Farben hervorgebracht. Von zehn gelb gefärbten Zuckerwaaren waren fünf mit einem Bleipräparat und eine mit Gutti gefärbt.

I. Namen-Register.

II. Sach-Register.

Druck der Univers.-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.